

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'THOFF

FORTGEFÜHRT VON

K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAEISSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-Roseton, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Main, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-Aachen, G. JOOS-München, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Bamberg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTINIELLO-Freiburg, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), H. ONSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, H. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDER-Erlangen, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Göttingen, E. WICKE-Hamburg

HERAUSGEGEBEN VON

TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 14 - 15

MIT 128 ABBILDUNGEN IM TEXT



FRANKFURT AM MAIN 1958

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 14

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Januar 1958

<i>Rudolf Lingelbach</i> , Magnetische Untersuchungen an Chrom und Chrom-Mischkristallen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 8. 57.)	1
<i>R. V. Figini, E. Coloccia und H. J. Schumacher</i> , Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorheptoxyd. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. 9. 57.)	32
<i>J. Goubeau und P. Schulz</i> , Das RAMAN-Spektrum der Dichlorphosphorsäure und ihres Phenylesters. Mit 1 Abbildung. (Eingeg. am 14. 9. 57.)	49
<i>D. Ulmschneider und J. Goubeau</i> , Das Infrarot-Spektrum der Dimethylborsäure. (Eingegangen am 30. 8. 57.)	56
<i>J. Goubeau und H. Mitschelen</i> , Das Schwingungsspektrum von $BF_3 \cdot NH_3$. (Eingegangen am 4. 9. 57.)	61
<i>G.-M. Schwab, J. Tsipuris und M. Tsipuris</i> , Messungen zur elektronischen Theorie der mechanischen Festigkeit. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. 9. 57.)	65
<i>G.-M. Schwab und Th. Skulikidis</i> , Mikroskopische Beobachtung von Anlauf- oder Umfällungsreaktionen. Mit 15 Abbildungen. (Eingeg. am 1. 10. 57.)	76
<i>W. Karger</i> , Über ein Meßverfahren zur kontinuierlichen Beobachtung von Diffusionsvorgängen in festen Körpern. Mit 8 Abbildungen (Eingegangen am 27. 9. 57.)	88
<i>Friedrich Wagenknecht</i> , Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd, ein Stickstoff-Sauerstoff-Radikal mit Σ -II-Übergang. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. 10. 57.)	106
<i>Günther Baumann</i> , Die innere Zustandssumme zweiatomiger Moleküle bei hohen Temperaturen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 11. 57.)	113
<i>H. T. Witt, R. Moraw und A. Müller</i> , Neue Absorptionsänderungen beim Primärprozeß der Photosynthese. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 28. 11. 57.)	127
<i>E. Brauer und H. Jahnke</i> , Die Photoleitfähigkeit des Thalliumbromids. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 17. 12. 57.)	130
<i>Sigmund Engan</i> , The stability of some metal chelates of 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid. I. The Mg chelate. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 17. 12. 57.)	135

Buchbesprechungen

<i>C. H. Bamford, A. Elliot und W. E. Hanby</i> , Synthetic Polypeptides . . .	139
<i>H. Preuss</i> , Integraltafeln zur Quantenchemie. 1. Bd.	140

Heft 3 und 4

Ausgegeben im Februar 1958

<i>Nobuyuki Tanaka, Reita Tamamushi und Mutsuo Kodama</i> , Polarographic Study on the Rate of the Dissociation Reaction of Cadmium-Ethylenediamine Tetraacetate Complex. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. 9. 57.)	141
<i>M. S. Abu Elamayem, F. M. Abdel Halim und Hussein Sadek</i> , The Effect of Mannitol or Urea on Dilute Aqueous HCl Solutions. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 10. 57.)	156
<i>Tetsuo Takaishi</i> , The Nature of the Chemisorption Bond of Hydrogen on Metals. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 10. 57.)	164
<i>Günther Baumann</i> , Zustandssumme und freie Enthalpie von OH. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 11. 57.)	173
<i>H. Gerischer und M. Krause</i> , Die Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen des flüssigen und festen Quecksilbers. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 11. 57.)	184
<i>Kl. Schäfer, W. Rall und F. C. Wirth-Lindemann</i> , Thermodynamische Untersuchungen an dem System Aceton- <i>n</i> -Heptan und Aceton- <i>n</i> -Nonan. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. 11. 57.)	197

<i>H. Wolff</i> und <i>K. Bernstorff</i> , Die Mischungslücke im System Aceton- <i>n</i> -Heptan und ihre Berechnung aus Aktivitätskoeffizienten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 11. 57.)	208
<i>Werner Zeil</i> , Die Schwingungsspektren der chlorierten Acetonitrile. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 11. 57.)	230
<i>R. Suhrmann</i> und <i>R. Matejec</i> , Über das photochemische Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkaliorganischen Additionsverbindungen. I. Absorptionsspektren. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. 1. 58.)	246
<i>R. Suhrmann</i> und <i>R. Matejec</i> , Über das photochemische Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkaliorganischen Additionsverbindungen. II. Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Belichtung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 17. 1. 58.)	263

Buchbesprechung

<i>G. F. Miles</i> , Cellulose Nitrate	276
--	-----

Heft 5 und 6

Ausgegeben im März 1958

<i>Paul Rüetschi</i> , The Relation between Frequency Factor and Activation Energy (Compensation Law). Mit 4 Abbildungen. (Eingeg. am 4. 11. 57.)	277
<i>Rolf Haase</i> , Untersuchungen an Thermoketten III. Ergänzende Betrachtungen. (Eingegangen am 9. 11. 57.)	292
<i>A. Münster</i> und <i>K. Sagel</i> , Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Gold-Nickel. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. 11. 57.)	296
<i>J. H. Baxendale</i> und <i>G. Hughes</i> , The X-Irradiation of Aqueous Methanol Solutions. Part I, Reactions in H_2O . Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. 11. 57.)	306
<i>J. H. Baxendale</i> und <i>G. Hughes</i> , The X-Irradiation of Aqueous Methanol Solutions. Part II. Reaction in D_2O . (Eingegangen am 18. 11. 57.)	323
<i>Toyosaburo Takeuchi</i> , <i>Fusae Shibata</i> und <i>Masakazu Sakaguchi</i> , The Nature of a Cu-Ni Catalyst from its Reaction with Hydrogen Chloride. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. 11. 57.)	339
<i>K. C. Grover</i> und <i>R. C. Mehrotra</i> , Mechanism of Oxidation Reactions of Bromine, I. A Kinetic study of the Reaction between Glucose and Alkaline Bromine. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. 10. 57.)	345
<i>K. C. Grover</i> und <i>R. C. Mehrotra</i> , Mechanism of Oxidation Reactions of Bromine, II. Kinetics of the Reaction between Bromine and Ammonia. (Eingegangen am 21. 10. 57.)	357
<i>N. Riehl</i> , Verteilung kleinster Fremdstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. Mit 1 Abbildung. (Eingeg. am 28. 11. 57.)	361
<i>Nobuyuki Tanaka</i> und <i>Teisuke Murayama</i> , Anodic Chronopotentiometry of the Cyanide. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. 12. 57.)	370
<i>W. Jost</i> , <i>A. Martinengo</i> und <i>H. Gg. Wagner</i> , Untersuchung der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 15. 2. 58.)	375
<i>U. Hellweg</i> , Ultrarotspektroskopische Untersuchungen in Aceton-Chloroform-Gemischen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 7. 2. 58.)	378
<i>F. Grein</i> , Füllkörperkolonnen extremer Trennleistung. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 20. 2. 58.)	381
<i>B. Kaesche-Krischer</i> und <i>J. Zehr</i> , Untersuchungen an Staub/Luft-Flammen. Mit 3 Abbildungen im Text. (Kurze Mitteilung.) (Eingeg. am 15. 2. 58.)	384

Buchbesprechungen

<i>K. Hauffe</i> , Oxydation von Metallen und Metallegierungen	388
Peaceful Uses of Atomic Energy	389
<i>F. Seitz</i> und <i>D. Turnbull</i> , Solid State Physics, Bd. 3	390
Autorenregister von Band 14	391

Magnetische Untersuchungen an Chrom und Chrom-Mischkristallen*

Von

RUDOLF LINGELBACH**

Herrn Prof. Dr. ECKHART VOGT zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit 12 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. 8. 57)

Zusammenfassung

Es wurden Suszeptibilitätsmessungen an einer sauerstoff- und stickstoff-reinen Chromprobe in dem Temperaturbereich zwischen 66° und 805°K vorgenommen. Dabei ergaben sich:

1. Bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zu früheren Messungen keine merklichen negativen $\frac{d\chi}{dT}$ -Werte.

2. Bei Zimmertemperatur (293°K) eine Atomsuszeptibilität von $165 \cdot 10^{-6}$ cm³ Mol⁻¹ (Massensuszeptibilität: $3,17 \cdot 10^{-6}$ cm³ g⁻¹).

3. Bei etwa 310°K in der $\chi(T)$ -Abhängigkeit ein deutlicher Knick, dessen Zusammenhang mit anderen bei dieser Temperatur auftretenden Anomalieerscheinungen erörtert wird.

Weiterhin wurde das magnetische Verhalten von binären und ternären Cr-Mischkristallen mit den benachbarten Übergangselementen V, Mn, Fe und Co zwischen 66° und 293°K untersucht. Nur die binären Legierungen mit V zeigen ein dem einfachen Kollektivelektronenmodell entsprechendes Verhalten. Die an den anderen Legierungen gefundenen Ergebnisse lassen sich nicht im Rahmen der bisher vertretenen und an den festen Lösungen von Übergangselementen in den einwertigen Edelmetallen gut bewährten Auffassung deuten. Zur Erklärung dieser Befunde erwies sich jedoch eine neuere von BADER entwickelte Betrachtungsweise als äußerst leistungsfähig. Bemerkenswert dabei ist, daß die Fremddionen offenbar nur die eine Art von dem im reinen Cr-Gitter durch die Spinquantenzahl der Cr-Ionen sich unterscheidenden zwei Arten von Gitterplätzen besetzen können. Die experimentellen Ergebnisse führen zu der

* D 4 (Marburger Dissertation 1957). — Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits am 28. April 1956 auf der Physiker-Tagung in Bad Nauheim vorgetragen; vgl. E. VOGT und R. LINGELBACH, Phys. Verhandlungen 7 (1956) 42.

** Zur Zeit BUDERUSsche Eisenwerke, Wetzlar.

Vorstellung, daß Fremdionen mit lokalisierten d -Lücken nicht notwendig einen starken und temperaturabhängigen Zusatzmagnetismus hervorrufen müssen, sondern daß sie in bestimmten Fällen nur einen geringeren nahezu temperatur-unabhängigen zusätzlichen Magnetismus bewirken.

Schließlich wurden noch Suszeptibilitätsmessungen zwischen 66° und 293°K an Cr -Mischkristallen mit Al ausgeführt. Das Al im Cr -Gitter zeigt magnetisch eine verdünnende Wirkung. Ein merklicher Übergang von Elektronen des Al in das d -Band des Cr findet offenbar nicht statt.

I. Einleitung

Zur Deutung der physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetalle hat sich ein ursprünglich auf MOTT¹ zurückgehendes und später insbesondere von SLATER und STONER auf magnetische Probleme angewandtes Kollektivelektronenmodell gut bewährt. Nach diesem Modell überdecken sich bei den Metallen der ersten Übergangsmetallreihe ein weites $4s$ -Band und ein relativ enges $3d$ -Band. Beide Bänder sind nur teilweise mit Elektronen besetzt, und zwar bei 0°K gerade bis zur Energie E_0 , der sog. FERMI-Grenzenergie am absoluten Nullpunkt. Bei Legierungen bilden die Legierungspartner gemeinsame äußere Energiebänder, und E_0 verschiebt sich der mittleren äußeren Elektronenzahl entsprechend. Nach dieser einfachen Betrachtungsweise lassen sich die Sättigungsmomente der meisten binären ferromagnetischen Legierungen in befriedigender Weise erklären, und zwar besonders in den Fällen, wenn die Ordnungszahldifferenz der Legierungspartner klein oder die Konzentration des Zusatzelementes gering ist (vgl. hierzu etwa ², S. 440ff.).

Experimentellen Aufschluß über die äußeren Energiebänder können vor allem Messungen der spezifischen Wärme bei Heliumtemperaturen und magnetische Suszeptibilitätsmessungen geben. Die im folgenden benutzten Größen C_v für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, χ für die Suszeptibilität und $N(E)$ für die Zustandsdichte in den Energiebändern beziehen sich, sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt, immer auf 1 Mol.

Die spezifische Wärme von Metallen setzt sich bei tiefen Temperaturen aus einem von den Metallelektronen herrührenden, zur absoluten Temperatur T proportionalen Anteil und aus einem auf die

¹ N. F. MOTT, Proc. physic. Soc. **47** (1935) 571.

² R. M. BOZORTH, Ferromagnetism, New York 1951.

Gitterschwingungen zurückzuführenden, zu T^3 proportionalen Anteil zusammen (^{3, 4}, S. 430):

$$C_v = \gamma T + a T^3 \text{ mit } \gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k^2 N(E_0). \quad (1)$$

k ist hierin die BOLTZMANNsche Konstante und $N(E_0)$ die an der Stelle E_0 herrschende Zustandsdichte, die sich somit in einfacher Weise aus dem mit T linearen Anteil der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen ergibt.

Ebenso erlauben auch Suszeptibilitätsmessungen, aus denen man unter Berücksichtigung der diamagnetischen Suszeptibilitätsanteile auf den Spinparamagnetismus der Metallelektronen schließen kann, Aussagen über $N(E_0)$. Für diesen von den Metallelektronen herrührenden, im allgemeinen nur schwach temperaturabhängigen Suszeptibilitätsanteil gibt die Theorie den folgenden Ausdruck (⁴, S. 476):

$$\chi_p = -2\mu_0^2 \int \frac{df}{dE} N(E) dE \\ = 2\mu_0^2 N(E_0) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[\frac{1}{N} \frac{d^2 N}{dE^2} - \left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)^2 \right]_{E_0} + \dots \right\}, \quad (2)$$

worin μ_0 das BOHRsche Magneton und $f(E)$ die FERMI-Verteilungsfunktion bedeuten. Aus der auf $T = 0^\circ \text{K}$ extrapolierten Suszeptibilität kann man daher ebenfalls $N(E_0)$ ermitteln.

Weitere Informationen über die $N(E)$ -Abhängigkeit in der Umgebung der Stelle E_0 kann die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität geben. Bei den reinen Metallen — abgesehen von den seltenen Erden — und bei Legierungen mit gemeinsamen äußeren Energiebändern wird in diesem Zusammenhang nur der Spinparamagnetismus für die $\chi(T)$ -Abhängigkeit verantwortlich gemacht. Im Normalfall wird $\frac{d\chi_p}{dT} < 0$ sein, da die Krümmung der $N(E)$ -Kurve in einem Energieband größtenteils negativ ist. Die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit ist zu erwarten, wenn E_0 in der Nähe eines Minimums der $N(E)$ -Kurve liegt, worauf wohl zuerst STONER⁵ hingewiesen hat. Derartige Minima treten an den Einsattelungsstellen zwischen zwei sich nur wenig überdeckenden Energiebändern auf. In einem solchen Falle kann $\left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} \right)^2_{E_0}$ relativ klein und $\left(\frac{1}{N} \frac{d^2 N}{dE^2} \right)_{E_0}$ hin-

³ P. H. KEESOM und N. PEARLMAN, Handbuch der Physik, Bd. 14, Berlin 1956.

⁴ A. SOMMERFELD und H. BETHE, Handbuch der Physik, Bd. 24, 2. Berlin 1933.

⁵ E. C. STONER, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 154 (1936) 656.

reichend groß sein, so daß in dem Ausdruck für χ_p die eckige Klammer > 0 ist und damit $\frac{d\chi_p}{dT}$ positiv wird. Bei Legierungen, die kein gemeinsames d -Band bilden, liefern nach der bisher vertretenen Auffassungsweise auch die an den Metallionen lokalisierten d -Elektronen, sofern diese keine abgeschlossene d -Schale bilden und die Konzentration der Metallionen mit lokalisierten d -Elektronen nicht zu groß ist, eine temperaturabhängige, im allgemeinen besonders bei tiefen Temperaturen recht beträchtliche Zusatzsuszeptibilität, die einem CURIE-WEISSschen Gesetz $\chi_z = C/(T - \Theta)$ gehorcht. Die CURIE-Konstante C und die CURIE-Temperatur Θ gestatten Rückschlüsse auf das Moment und auf die Wechselwirkung. Über feste Lösungen von Übergangselementen in den einwertigen Edelmetallen liegen umfangreiche Untersuchungen vor, die zu folgenden Ergebnissen führten (vgl. hierzu ⁶ und ⁷):

1. Wenn durch den Zusatz von Übergangsmetallen ein temperaturabhängiger paramagnetischer Suszeptibilitätsbeitrag auftritt, so sind daran im wesentlichen nur die an den Übergangsmetallionen lokalisierten Elektronenspins beteiligt. Dabei ordnen sich diese Elektronenspins entsprechend den HUNDSchen Stabilitätsregeln für freie Ionen so an, daß ein möglichst großes, jedoch mit dem PAULI-Prinzip verträgliches Gesamtspinmoment entsteht.

2. *Cr*, *Mn*, *Fe* und *Co* lösen sich mit Momenten, die einer Zahl von 4–7 lokalisierten d -Elektronen entsprechen.

3. Die Endglieder der Übergangsmetallreihen *Ni*, *Pd* und *Pt* lösen sich ohne Moment, was darauf hindeutet, daß die d -Schalen dieser Elemente von den s -Elektronen des Grundmetalls aufgefüllt werden.

Die Übereinstimmung der nach den beiden voneinander unabhängigen Methoden erhaltenen $N(E_0)$ -Werten ist für Nichtübergangselemente recht befriedigend, während bei den Übergangsmetallen die aus Suszeptibilitätsmessungen sich ergebenden $N(E_0)$ -Werte etwa dreimal so groß wie die aus Messungen der spezifischen Wärme gefolgerten sind. Diese Diskrepanz ist nach MOTT¹ auf Wechselwirkungskräfte — ähnlich denen, die für den Ferromagnetismus verantwortlich sind — zurückzuführen. Diese Wechselwirkungskräfte bewirken eine Erhöhung des Spinparamagnetismus über den nach (2) aus $N(E_0)$ zu erwartenden Betrag hinaus. STONER⁵ trägt dieser Wechselwirkung — analog wie WEISS in seiner Theorie des Ferromagnetis-

⁶ E. VOGT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939) 597.

⁷ E. VOGT, Physikalische Eigenschaften der Metalle I, Leipzig (im Druck).

mus — durch ein temperaturunabhängiges, der Magnetisierung proportionales Molekularfeld Rechnung und kann mit diesem Ansatz einen umfangreichen Tatsachenbereich zufriedenstellend beschreiben (vgl. hierzu etwa ⁸). Ist χ_p bzw. χ_p' die ohne bzw. mit Berücksichtigung der durch diesen Ansatz eingeführten Wechselwirkung sich ergebende Suszeptibilität, so besteht die folgende Beziehung:

$$\frac{1}{\chi_p'} = \frac{1}{\chi_p} - K, \quad (3)$$

worin K temperaturunabhängig ist und die Wechselwirkung enthält. Da hiernach $\frac{d\chi_p'}{dT}$ und $\frac{d\chi_p}{dT}$ dasselbe Vorzeichen haben, bleiben die Aussagen, welche die Temperaturabhängigkeit von χ_p betreffen, auch für χ_p' gültig.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, zeigen in dem mittleren Teil der Übergangsmetallreihen der Koeffizient der Elektronenwärme γ und die bei Zimmertemperatur gefundene Suszeptibilität, die im allgemeinen

Tabelle 1. Koeffizient der Elektronenwärme γ in $\text{mjoule Mol}^{-1} \text{ grad}^{-2}$, Suszeptibilität bei Zimmertemperatur χ in $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ und Vorzeichen von $\frac{d\chi}{dT}$ oberhalb der Zimmertemperatur für den mittleren Bereich der Übergangsmetallreihen

Äußere Elektronenzahl	3	4	5	6	7
Metall	Sc	Ti	V	Cr	Mn
γ		3,34	8,83	1,54	13,8
χ	315	153	255	165	533
Vorzeichen von $\frac{d\chi}{dT}$	—	+	—	+	—
Metall	Y	Zr	Nb	Mo	Tc
γ		2,95	8,5	2,14	
χ	191	118	208	90	
Vorzeichen von $\frac{d\chi}{dT}$	—	+	—	+	
Metall	La	Hf	Ta	W	Re
γ	6,7		5,44	1,48	
χ	122	75	152	55	69
Vorzeichen von $\frac{d\chi}{dT}$	—	+	—	+	

γ -Werte nach ⁸; χ -Werte und Vorzeichen von $\frac{d\chi}{dT}$ nach ⁸ und ⁹.

⁸ E. C. STONER, Acta Met. 2 (1954) 259.

⁹ C. J. KRIESSMAN und H. B. CALLEN, Physic. Rev. 94 (1954) 837.

nur wenig von der auf 0°K extrapolierten abweicht und deren Hauptanteil bei den Übergangsmetallen χ_p' ausmacht, den gleichen Gang. Aus diesem Grunde scheint es möglich, auch aus der Suszeptibilität zumindest qualitative Schlüsse auf die $N(E)$ -Abhängigkeit zu ziehen, obwohl man von vornherein keine Aussagen über die Größe der Wechselwirkung machen kann. Bemerkenswert ist die in allen drei Reihen sich zeigende Periodizität der γ -Werte und χ -Werte sowie der Vorzeichen von $\frac{d\chi}{dT}$ mit der äußeren Elektronenzahl. Hierdurch wird eine

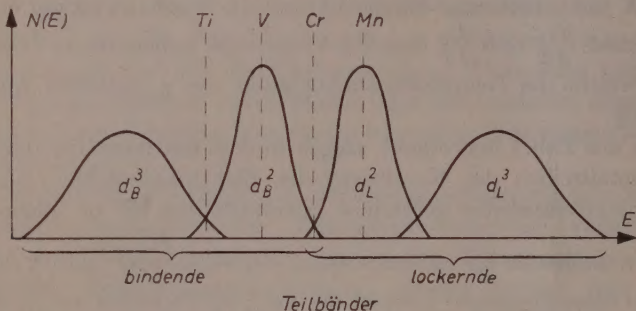


Abb. 1. 3d-Band nach BADER, GANZHORN und DEHLINGER^{12, 13}

Ähnlichkeit in der Bandstruktur der mittleren Teile des 3d-, 4d- und 5d-Bandes nahegelegt. Weiterhin deutet vor allem das positive Vorzeichen von $\frac{d\chi}{dT}$ bei *Ti*, *Zr*, *Hf*, *Cr*, *Mo* und *W* darauf hin, daß bei diesen Metallen E_0 in der Nähe eines Minimums der $N(E)$ -Kurve liegen muß, worauf besonders von KRIESSMAN^{9, 10} hingewiesen worden ist, nachdem von ESTERMANN, FRIEDBERG und GOLDMAN¹¹ für *Cr* wegen des niedrigen γ -Wertes eine solche Deutung vorgeschlagen worden war. Dieser Vorstellung entspricht auch eine neuerdings von BADER, GANZHORN und DEHLINGER^{12, 13} entwickelte und in Abb. 1 wiedergegebene d-Bandform. Das d-Band, welches wiederum von einem weiten s-Band überdeckt wird, spaltet in je zwei bindende und lockernde Teilbänder auf — analog der Aufspaltung der Atomniveaus der Elektronen in bindende und lockernde Terme bei der homöopolaren

¹⁰ C. J. KRIESSMAN, Rev. mod. Physics **25** (1953) 122.

¹¹ I. ESTERMANN, S. A. FRIEDBERG und J. E. GOLDMAN, Physic. Rev. **87** (1952) 582.

¹² F. BADER, K. GANZHORN und U. DEHLINGER, Z. Physik **137** (1954) 190.

¹³ F. BADER, Reine und angewandte Metallkunde **14** (1956) 1.

bindung. Die Lage von E_0 ist für die in der Mitte der ersten Übergangsmetallreihe stehenden Metalle unter der Voraussetzung von einem d -Elektron pro Atom durch die gestrichelten Linien angedeutet.

Anlaß zu Bedenken an der Auffassung von KRIESSMAN konnten die von anderen Autoren unterhalb der Zimmertemperatur bei $Cr^{14, 15}$, Mo^{16} und W^{16} gefundenen negativen $\frac{d\chi}{dT}$ -Werte geben. Um die hier herrschenden Verhältnisse in einem speziellen Fall, nämlich bei Cr , weiter zu klären, schien es aufschlußreich, Suszeptibilitätsmessungen von Zimmertemperatur zu tieferen Temperaturen hin an Cr und Cr -Mischkristallen mit den benachbarten Elementen V , Mn , Fe und Co durchzuführen. Man könnte erwarten, daß in den Cr -Mischkristallen, ebenso wie in den meisten ferromagnetischen Legierungen der Übergangselemente, sich ein gemeinsames d -Band bildet und E_0 bei V - bzw. Mn -, Fe - oder Co -Zusatz zu tieferen bzw. höheren Energiewerten entsprechend der mittleren Elektronenzahl verschoben würde. Wenn E_0 bei Cr in der Nähe eines Minimums der $V(E)$ -Abhängigkeit liegen würde, so sollte dann mit wachsender Konzentration des Zusatzmetalles eine Suszeptibilitätszunahme gegenüber dem reinen Cr und ein Übergang von positiven zu negativen $\frac{d\chi}{dT}$ -Werten eintreten. Schließlich wäre noch zu erwarten, daß ternäre Cr -Mischkristalle, deren mittlere Elektronenzahlen gleich derjenigen des Cr sind, mit einerseits V und andererseits Mn , Fe oder Co auch magnetisch dasselbe Verhalten wie Cr zeigen würden. Diese und weitere an Cr -Mischkristallen mit Al durchgeführten Untersuchungen schienen auch wünschenswert, um die noch recht spärlichen Kenntnisse über das paramagnetische Verhalten von verdünnten festen Lösungen der Übergangselemente untereinander und mit Nichtübergangselementen zu erweitern.

In einer vorangehenden Arbeit¹⁷ über das magnetische Verhalten von ungetempertem und getempertem Elektrolytchrom zwischen 66° und 293° K und in der sich an diese Arbeit anschließenden Diskussion^{18, 19}

¹⁴ L. F. BATES und A. BAQI, Proc. physic. Soc. **48** (1936) 781.

¹⁵ H. SÖCHTIG, Ann. Physik **38** (1940) 97.

¹⁶ W. J. DE HAAS und P. M. VAN ALPHEN, Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **36** (1933) 263.

¹⁷ R. LINGELBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge **5** (1955) 273.

¹⁸ F. WAGENKNECHT, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 332 und 340.

¹⁹ R. LINGELBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 338.

waren noch einige Fragen aufgetaucht. Sie betrafen negative $\frac{d\chi}{dT}$ -Werte bei *Cr* unterhalb von 110°K, den Absolutwert der Suszeptibilität von sauerstofffreiem *Cr* und einen vermutlichen Knick in der $\chi(T)$ -Kurve oberhalb der Zimmertemperatur. Zur Klärung dieser Fragen waren erneute Messungen unter- und oberhalb der Zimmertemperatur an möglichst sauerstofffreiem *Cr* von großer Wichtigkeit.

II. Experimentelles

Für unsere Messungen an reinem *Cr* war uns entgegenkommenderweise von den Aeronautical Research Laboratories, Melbourne, Australia, eine in reinem Wasserstoff bei 1500°C behandelte Elektrolytchromprobe zur Verfügung gestellt worden, die in der von GREENAWAY²⁰ beschriebenen Weise hergestellt worden war. Diese Probe enthielt, wie eine von den Aeronautical Research Laboratories durchgeführte sorgfältige gravimetrische Analyse ergeben hatte, weniger als 0,003 Gew.-% Sauerstoff — wahrscheinlich jedoch nur etwa 0,001 Gew.-%. Nach Angaben der Hersteller waren in Proben, die auf dieselbe Weise gewonnen waren, der Stickstoffgehalt geringer als 0,001 Gew.-% und, wie eine spektrographische Prüfung ergeben hatte, alle anderen Verunreinigungen extrem niedrig.

Tab. 2 enthält die verfügbaren Angaben über die für die Legierungen verwendeten Ausgangsmaterialien (Reinheiten nach Mitteilungen der Lieferfirma). Das Zusammenschmelzen der Proben erfolgte in Degussit-Tiegeln unter Verwendung von Argon als Schutzgas,

Tabelle 2

Metall	Reinheit	Lieferfirma
<i>Cr</i>	99,9%	Dr. Franke, Frankfurt
<i>V</i>	99—99,5%	Dr. Franke, Frankfurt
<i>Co</i>	98—99%	Dr. Franke, Frankfurt
<i>Fe</i>	Eisendraht p. a.	E. Merck, Darmstadt

und zwar wurden die *Cr*-Mischkristalle mit *Al* und *Mn* von dem Degussa-Metall-Labor, Hanau, im Mittelfrequenzofen hergestellt, während die übrigen Legierungen in einem TAMMANN-Ofen des Marburger Mineralogischen Instituts erschmolzen wurden. Chemische Analysen über *Fe*-Verunreinigungen bei den Ausgangsmaterialien

²⁰ H. T. GREENAWAY, J. Inst. Metals 83 (1954/55) 121.

und über die Zusammensetzung zweier Legierungen (1,91 Al)²¹ und (24,0 Al) wurden freundlicherweise im Marburger Chemischen Institut ausgeführt.

Die Löslichkeiten von Al, Mn, Fe und Co in Cr sind bekannt (Näheres und Literatur hierzu siehe²², S. 223 ff.). Nach JÄNECKE⁽²³, S. 33) bilden Cr und V wahrscheinlich eine lückenlose Mischkristallreihe. Bei den interessierenden ternären Cr-reichen Legierungen ist auf Grund der Erfahrung an bekannten ternären Legierungssystemen der Übergangselemente für entsprechend geringe Mengen der zwei Zusatzmetalle mit Löslichkeit beider Zusatzmetalle im Cr-Gitter zu rechnen. Von einer umgeschmolzenen Cr-Probe und den Legierungen (10,2 V), (20,3 V) und (4,64 V; 1,54 Co), deren magnetisches Verhalten zuerst nicht recht verständlich schien, wurden im Marburger Mineralogischen Institut DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen angefertigt, und zwar ebenso wie bei SÖCHTIG¹⁵ mit Mo-Strahlung und Abschirmung der angeregten Cr-Eigenstrahlung mit einer 0,1 mm starken Al-Folie. In den Pulveraufnahmen der Legierungen traten jedoch keine neuen Linien auf, die auf das Vorhandensein von anderen Phasen hätten hindeuten können.

Die magnetischen Messungen erfolgten in der bereits früher¹⁷ beschriebenen Weise. Inzwischen ist die benutzte Anordnung auch für Messungen oberhalb der Zimmertemperatur erweitert worden²⁴, so daß die Suszeptibilität von der reinen Cr-Probe in dem Temperaturbereich zwischen 66° und 805° K bestimmt werden konnte. Zur Durchführung der Messungen oberhalb der Zimmertemperatur wurde das Cr-Pulver in ein Quarzröhrchen gebracht und die Anordnung mit Argon von 20 Torr Druck gefüllt. Bei den Messungen unterhalb der Zimmertemperatur fand ebenso wie früher ein Kupferröhrchen zur Aufnahme der Pulverproben Verwendung. Um die Anwesenheit von ferromagnetischen Verunreinigungen erkennen und deren Einfluß ausschalten zu können, wurden bei 66°, 82° und 293° K für alle Proben die Suszeptibilitäten bei 5 verschiedenen Feldstärken bestimmt. Nur vier Proben zeigten geringfügige ferromagnetische Verunreinigungen.

²¹ Hier und im folgenden sind die binären Mischkristalle durch den Atom-%-Gehalt und das Symbol des Zusatzelementes gekennzeichnet; die ternären durch die entsprechenden Angaben der beiden Zusatzelemente.

²² A. H. SULLY, Chromium, London 1954.

²³ E. JÄNECKE, Kurzgefaßtes Handbuch aller Legierungen, Heidelberg 1949.

²⁴ M. HÖHL, Diplomarbeit, Marburg 1957.

In diesen Fällen wurde auch bei der langsamen Erwärmung von 82°K bis zur Zimmertemperatur abwechselnd bei 2 verschiedenen Feldstärken die Suszeptibilität gemessen. Die wegen der ferromagnetischen Verunreinigungen vorzunehmende Korrektur erfolgte graphisch mittels des von KNAPPWOST²⁵ verbesserten $\left(\chi, \frac{1}{H}\right)$ -Diagramms²⁶.

Die in einem Porzellanmörser gepulverten Proben enthielten neben säureunlöslichem Cr_2O_3 auch merkliche Mengen von Porzellanpulver. Um den Einfluß dieser Beimengungen berücksichtigen zu können, wurden die Pulverproben nach der Messung in 50%iger Salzsäure — bei den V enthaltenden Legierungen noch mit Zusatz von Salpetersäure — aufgelöst. Der von jeder Probe in einem Porzellanfiltertiegel verbleibende Rückstand wurde gewogen und nach Verdünnung mit NaCl magnetisch gemessen. Die auf diese Weise für die Rückstände gefundenen, in der Regel nur wenig temperaturabhängigen Suszeptibilitäten ließen sich außer bei den Rückständen der Mn -armen Proben gut als die Gesamtsuszeptibilitäten von heterogenen Gemischen aus Porzellanpulver, Cr_2O_3 und in Cr_2O_3 eingeschlossenen Metallbestandteilen (²², S. 241) deuten. Nach diesem Korrekturverfahren ergab sich für die Cr -Probe, die durch Umschmelzen des für die Legierungen benutzten Elektrolytchroms hergestellt worden war, eine $\chi(T)$ -Abhängigkeit, die recht gut mit den früher¹⁷ an getempertem Elektrolytchrom erhaltenen Ergebnissen übereinstimmte (Abweichungen $< 1\%$). Bei den Legierungen mit Mn jedoch, insbesondere bei den Mn -armen (4,8 Mn) und (9,5 Mn), zeigten die Rückstände stark temperaturabhängige Suszeptibilitäten, für welche keine Erklärung in dem oben erwähnten Sinn gegeben werden kann und durch welche die an den Mn -armen Proben erhaltenen Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

III. Meßergebnisse und Diskussion

A. Reines Chrom

Abb. 2a zeigt die an der praktisch sauerstoff- und stickstofffreien Cr -Probe erhaltenen Ergebnisse (Kurve II) zusammen mit den aus Messungen an oxydhaltigem Cr für oxydfreies Cr gefolgerten Resultaten, und zwar einerseits einen Wert bei Zimmertemperatur nach

²⁵ A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 561.

²⁶ E. VOGT, Ann. Physik **14** (1932) 1.

WAGENKNECHT^{27, 18} und andererseits der sich nach¹⁷ unter Benützung der Messungen von MCGUIRE und KRIESSMAN²⁸ in diesem Temperaturbereich ergebenden Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (Kurve I). Im Hinblick auf die eingangs erwähnten, durch die

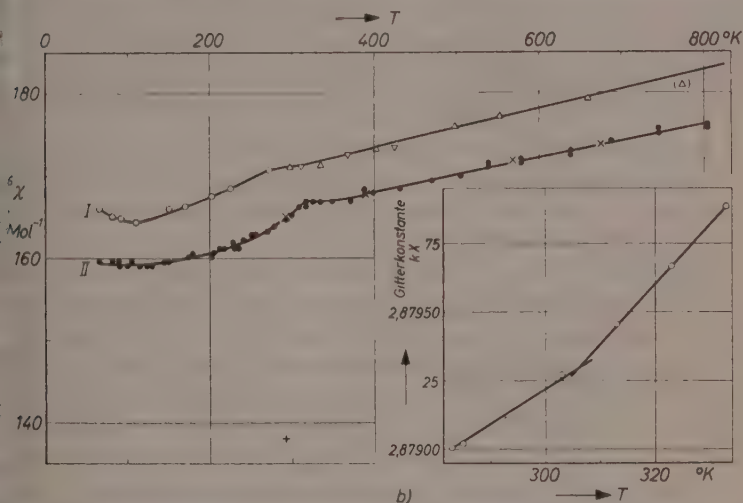


Abb. 2. a) Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von reinem Chrom. \triangle : WAGENKNECHT^{27, 18}; Kurve I: korrigierte Werte nach¹⁷; Kurve II: sauerstoff- und stickstofffreie australische Probe (nach Ausführung einer geringfügigen Porzellanpulverkorrektur. \bullet bei zunehmender Temp., \times bei abnehmender Temp.). b) Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von reinem Chrom nach STRAUMANIS und WENG³².

Messungen an oxydfreiem Material zu klärenden Fragen sind folgende Punkte bemerkenswert:

1. Kurve II zeigt im Gegensatz zu Kurve I bei tiefen Temperaturen keine deutlich erkennbaren negativen $\frac{d\chi}{dT}$ -Werte mehr. Der in Kurve I von 110 $^{\circ}\text{K}$ zu tieferen Temperaturen hin erfolgende Anstieg der χ -Werte, der in ähnlicher Form auch bei vielen in dieser Arbeit untersuchten oxydhaltigen Proben auftritt, ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein kleiner Bruchteil des in den Proben vorhandenen Cr_2O_3 in sehr fein verteilter Form vorliegt und in dieser Form sich magnetisch nicht wie kompaktes Cr_2O_3 verhält, sondern

²⁷ F. WAGENKNECHT, Z. anorg. allg. Chem. **275** (1954) 59.

²⁸ T. R. MCGUIRE und C. J. KRIESSMAN, Physic. Rev. **85** (1952) 452.

einen insbesondere bei tiefen Temperaturen beträchtlichen CURIE-WEISSschen Paramagnetismus zeigt, worauf besonders von WAGENKNECHT hingewiesen worden ist. Dieses fein verteilte Cr_2O_3 scheint von dem hier benutzten Korrekionsverfahren nicht erfaßt werden zu können, da die sehr kleinen Teilchen entweder von der Säure aufgelöst oder in dem Porzellanfiltertiegel nicht zurückgehalten werden. Eine andere naheliegende Erklärungsmöglichkeit für die negativen $\frac{d\chi}{dT}$ -Werte bei tiefen Temperaturen, nämlich im Cr -Gitter gelöste Fremdionen — insbesondere Fe -Ionen — mit Moment, kommt hier auf Grund der höchstens 0,003 Gew.-% betragenden Fe -Verunreinigung des benutzten Cr und der an den Cr -Mischkristallen mit Fe erhaltenen Ergebnisse kaum in Betracht.

2. Für reines Cr ergibt sich bei $293^\circ K$ eine Suszeptibilität von $165 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ (Massensuszeptibilität: $3,17 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), die auch durch Messungen an einer ungepulverten Probe mit einer anderen auf der FARADAYSchen Methode beruhenden Anordnung²⁹ bestätigt werden konnte. Die etwa 4% betragende Diskrepanz zwischen den Kurven I und II läßt sich nur recht unbefriedigend in der unter Punkt 1 beschriebenen Weise auf fein verteiltes Cr_2O_3 zurückführen, da sie dann nicht konstant bleiben dürfte, sondern einem CURIE-WEISSschen Gesetz entsprechend mit steigender Temperatur abnehmen sollte. Als mögliche Ursache für diese Diskrepanz kommen noch Stickstoffverunreinigungen, deren Einfluß bisher noch nicht untersucht worden ist, in Frage.

3. Der nach ¹⁷ in der korrigierten $\chi(T)$ -Kurve (I) oberhalb der Zimmertemperatur auftretende Knick hat sich durch die Messungen an der oxydfreien Probe (II) als reell erwiesen und war daher weder durch die Verschiedenheit der untersuchten Proben noch durch das vorhandene Cr_2O_3 — was wegen des antiferromagnetischen CURIE-Punktes von kompaktem Cr_2O_3 bei $311^\circ K$ naheliegend war — verursacht. Bei etwa $310^\circ K$ zeigt neben dem Elastizitätsmodul³⁰, der inneren Reibung³⁰, der thermischen Ausdehnung^{31, 30}, der Gitterkonstanten³², dem elektrischen Widerstand^{15, 30} und der Thermo-

²⁹ D. GERSTENBERG, Diplomarbeit, Marburg 1956; die Messungen wurden von Herrn cand. phys. W. MICHEL ausgeführt, dem ich vielmals dafür danke.

³⁰ M. E. FINE, E. S. GREINER und W. C. ELLIS, J. Metals **191** (1951) 56.

³¹ H. D. ERFLING, Ann. Physik **34** (1939) 136.

³² M. E. STRAUMANIS und C. C. WENG, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) **8** (1955) 367.

raft^{15, 30} hiernach auch das magnetische Verhalten von *Cr* eine Anomalie. Nach FINE, GREINER und ELLIS³⁰ deuten Differenzen zwischen der einerseits röntgenographisch und andererseits aus der thermischen Ausdehnung bestimmten Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten darauf hin, daß bei Erwärmung im Anomaliegebiet eine dichtere Atomanordnung entsteht, und zwar entweder weil Atome (flächenzentrierte) Zwischengitterplätze einnehmen oder weil Leerstellen in dem kubisch raumzentrierten *Cr*-Gitter besetzt werden. Diese letzte Möglichkeit scheint auf Grund der Temperatur- und Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes die wahrscheinlichere zu sein. Bei Erwärmung zeigt sich nämlich im Anomaliegebiet eine Widerstandserniedrigung, die eine Verminderung von Gitterstörungen — Auffüllung von Leerstellen — nahelegt, während bei der Besetzung von Zwischengitterplätzen gerade eine zusätzliche Widerstandserhöhung zu erwarten wäre. Ebenso weist die von BRIDGMAN an *Cr* bei 298°K gefundene relativ starke Widerstandsabnahme unter verhältnismäßig geringem äußeren Druck (vgl. hierzu³³, Tab. 16, Seite 192 und Abb. 33a, Seite 194) auf eine Verminderung von vorhandenen Störstellen hin.

Im Gegensatz zu dem elektrischen Widerstand ist das magnetische Verhalten von Metallen gegenüber Gitterstörungen (ohne Moment) recht unempfindlich. So zeigt z. B., wie später noch besprochen werden wird, im *Cr*-Gitter gelöstes *Al* nur eine verdünnende Wirkung. Es ist daher auch bei reinem *Cr* kein direkter Einfluß einer im Anomaliegebiet erfolgenden Leerstellenauffüllung auf die Suszeptibilität zu erwarten. Dagegen scheint ein engerer Zusammenhang zwischen der von STRAUMANIS und WENG³² röntgenographisch ermittelten, in Abb. 2b dargestellten Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von *Cr* und dem hier gefundenen Knick in der $\chi(T)$ -Kurve zu bestehen. Allgemein sollte man bei Zunahme der Gitterkonstanten — wobei die Atome dem freien Zustand näher kommen — eine Verengung der Energiebänder, d. h. eine Verminderung ihrer Breite und eine entsprechende Vergrößerung ihrer Höhe, erwarten. Eine solche Vergrößerung der $V(E)$ -Werte, die in der Regel nur gering sein wird (die Zunahme der Gitterkonstanten bei Metallen zwischen 0°K und dem Schmelzpunkt beträgt etwa 2 %), tritt auch infolge der Volumenvergrößerung bei dem Modell des freien Elektronengases auf und ist von STONER³⁴ zur Deu-

³³ A. N. GERRITSEN, Handbuch der Physik Bd. 19, Berlin 1956.

³⁴ E. C. STONER, Proc. Roy. Soc. (London) A 152 (1935) 672.

tung positiver $\frac{d\chi}{dT}$ -Werte bei den Alkalimetallen herangezogen worden. In dem Überdeckungsbereich zweier sich nur wenig überlappender Energiebänder jedoch kann $N(E)$ beträchtlich von der Bandbreite und damit auch von der Gitterkonstanten abhängen. Unter der naheliegenden Voraussetzung von parabelförmigen Bandrändern (vgl. hierzu etwa³⁵, S. 57) ist eine solche Abhängigkeit bei einer 0,5%igen

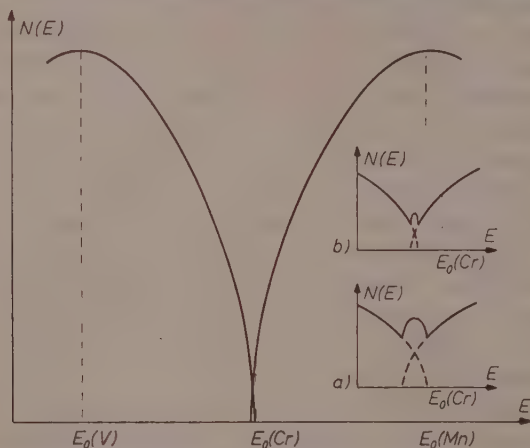


Abb. 3. Schematische Darstellung der Überdeckung zwischen den Zweierbändern. Teilbilder: Überdeckungsstelle bei 10facher Abszissenvergrößerung. a) wie im Hauptbild; b) nach einer 0,5%igen Bandverengung

Bandverengung und festgehaltenen Bandmittelpunkten in Abb. 3 veranschaulicht. Liegt nun E_0 in der Umgebung eines solchen Bereiches, wie es bei Cr auf Grund der eingangs erwähnten Tatsachen sowie wegen der noch zu besprechenden Ergebnisse an den V enthaltenden Legierungen (vgl. S. 17) der Fall zu sein scheint und in Abb. 3 angedeutet ist, so kann χ merklich von der Gitterkonstanten abhängen. Zur Diskussion dieser Frage für die in Abb. 3 eingezeichnete Lage von E_0 kann allerdings die in der Einleitung für χ_p angegebene Reihenentwicklung (2), zu deren Herleitung die Stetigkeit der Ableitungen von $N(E)$ in der Umgebung der Stelle E_0 erforderlich ist, nicht benutzt werden. Nach einem anderen von KRIESSMAN und CALLEN⁹ angegebenen, nur die Integrierbarkeit von $N(E)$ erfordernden Approximationsverfahren zur Auswertung des Integrals für χ_p bleiben jedoch auch die eingangs

³⁵ H. FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle, Berlin 1936.

bezüglich der Temperaturabhängigkeit von χ_p angedeuteten Überlegungen erhalten, daß nämlich, wenn E_0 in der Umgebung eines Minimums der $N(E)$ -Kurve liegt, $\frac{d\chi_p}{dT}$ positiv wird, und zwar um so stärker, je kleiner die Differenz zwischen E_0 und dem zu dem Minimum gehörenden Energiewert ist. Eine mit Vergrößerung der Gitterkonstanten erfolgende Bandverengung würde daher für den in Abb. 3 angedeuteten Fall wegen der Verschiebung des Minimums von E_0 fort der durch Temperaturerhöhung bedingten Suszeptibilitätszunahme entgegenwirken. Nach STRAUMANIS und WENG³² nimmt nun der thermische Ausdehnungskoeffizient von Cr bei 305,5° K um 70% (von $4,4 \cdot 10^{-6}$ bis $7,47 \cdot 10^{-6}$ grad⁻¹) zu, wodurch die hier in der $\chi(T)$ -Kurve gefundene und ziemlich sprunghaft erfolgende Abnahme von $\frac{d\chi}{dT}$ bei etwa 310° K vermutlich hervorgerufen wird. Für eine mehr quantitative Erörterung der $\chi(T)$ -Abhängigkeit wäre eine genauere Kenntnis der Bandstruktur an der Überdeckungsstelle, der Verengung der einzelnen Bänder und schließlich einer ebenfalls zu erwartenden, hier jedoch unberücksichtigt gebliebenen, Verminderung des Abstandes der Bandmittelpunkte mit wachsender Gitterkonstanten erforderlich.

Möglicherweise hängen die Anomalieerscheinungen von Cr bei etwa 310° K mit dem Auftreten von Lücken in dem nach BADER, GANZHOORN und DEHLINGER^{12, 13} für die Bindung mitverantwortlichen bindenden Zweierband zusammen. Für den in Abb. 3a wiedergegebenen Fall entstehen solche Lücken in dem am absoluten Nullpunkt vollbesetzten bindenden Zweierband bei Temperaturerhöhung durch Verschiebung der FERMI-Grenzenergie zu kleineren Energiewerten hin⁹ und durch thermische Anregung von Elektronen, deren Energie nur relativ wenig unterhalb der FERMI-Grenze liegt.

B. Cr-Mischkristalle mit V, Mn, Fe und Co

An den Cr-Mischkristallen mit den benachbarten Elementen V, Mn, Fe und Co wurde die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zwischen 66° und 293° K bestimmt. Als Bezugswerte für das reine Ausgangsmaterial dienten die in den folgenden Abbildungen mit Cr bezeichneten korrigierten Resultate an einer Probe, die durch Umschmelzen des für die Legierungen verwendeten Elektrolytchroms hergestellt und dabei demselben Schmelzprozeß wie die Legierungen unterworfen worden war. Diese Ausgangswerte für Cr weichen in dem

untersuchten Temperaturbereich um weniger als 1 % von den in¹⁷ an getempertem Elektrolytchrom erhaltenen Ergebnissen ab. In Abb. 4 sind die korrigierten Resultate an *V*, *Fe* und *Co* enthaltenen Proben zusammengestellt, und zwar im linken Teil für die binären und im rechten Teil für 4 ternäre Legierungen. Die Abhängigkeit der sich bei

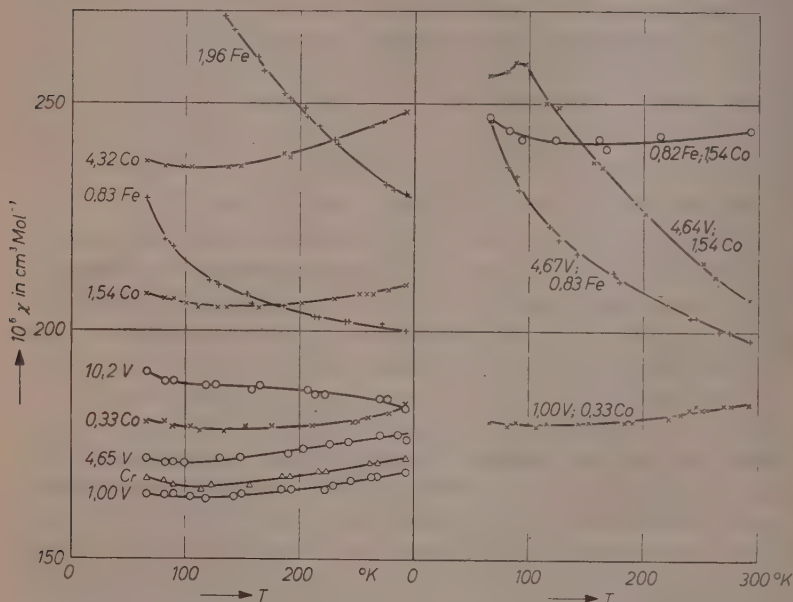


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von binären und ternären *Cr*-Mischkristallen mit *V*, *Fe* und *Co*

100°K ergebenden Suszeptibilitätswerte von der mittleren Elektronenzahl pro Atom ist für die in dieser Hinsicht interessierenden Proben in Abb. 5 wiedergegeben. Abb. 6 zeigt die unkorrigierten und die korrigierten Meßergebnisse an den Proben mit *Mn*. Wegen der relativ starken und temperaturabhängigen Korrektur sind die korrigierten Ergebnisse für die beiden *Mn*-armen Proben (4,8 *Mn*) und (9,5 *Mn*) unsicher.

Nur die binären Legierungen mit *V* zeigen magnetisch ein der Kollektivelektronenvorstellung entsprechendes Verhalten, nämlich

eine Suszeptibilitätszunahme und einen Vorzeichenwechsel von $\frac{d\chi}{dT}$ zu größeren V -Konzentrationen hin. Die negativen $\frac{d\chi}{dT}$ -Werte unterhalb von 110°K bei Proben, welche im wesentlichen positives $\frac{d\chi}{dT}$ zeigen, sind — wie in III A bereits erörtert — vermutlich auf geringe Mengen von fein verteiltem Cr_2O_3 zurückzuführen und können daher bei den folgenden Betrachtungen unberücksichtigt bleiben. Der Übersichtlichkeit halber sind die an der ebenfalls untersuchten Legierung (1,98 V) erhaltenen Ergebnisse, welche praktisch mit denjenigen von der Probe (1,00 V) übereinstimmen, in Abb. 4 nicht eingezeichnet.

Bemerkenswert ist das in der Konzentrations- (bzw. mittl. Elektronenzahl-) Abhängigkeit der Suszeptibilität zwischen 1 und 2 Atom-% V auftretende Minimum (Abb. 5). Im Rahmen des Kollektivelektronenmodells deutet dieses Minimum darauf hin, daß die FERMIGrenzenergie E_0 bei Cr nicht genau in einem Minimum der $N(E)$ -Kurve liegt, sondern unmittelbar oberhalb davon. Für das Vorhandensein zweier dicht nebeneinanderliegender Minima, wie man sie bei parabelförmigen Bandrändern erwarten sollte (Abb. 3), geben diese Resultate keinen Hinweis. Orientierungsmessungen an einer V -reicheren Probe (20,3 V) zeigen eine mehr hyperbelförmige $\chi(T)$ -Abhängigkeit und lassen daher bei stärkeren V -Zusätzen Abweichungen von dem der Kollektivelektronenvorstellung entsprechenden Verhalten vermuten.

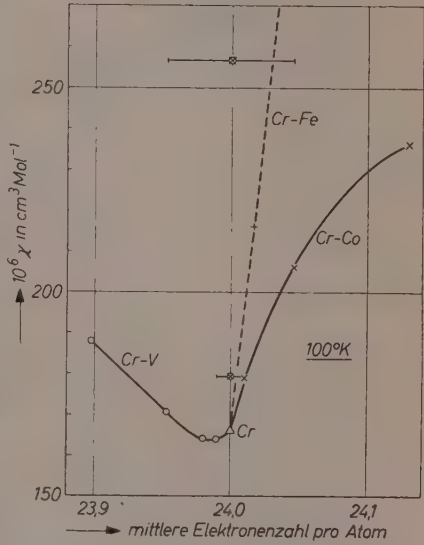


Abb. 5. Abhängigkeit der Suszeptibilität von der mittleren Elektronenzahl pro Atom für binäre und ternäre Cr -Mischkristalle mit V , Fe und Co

T	66	82	293	°K
$10^6 \chi$	227	213	180	$\text{cm}^3 \text{Mol}^{-1}$

Im Gegensatz zu *V* lösen sich *Mn* und *Fe* im *Cr*-Gitter mit Moment, d. h. die durch den Fremdmetallzusatz bedingte Zusatzsuszeptibilität χ_z (pro Mol Fremdmetall), die mit der Suszeptibilität der Legierung χ und der des reinen Ausgangsmaterials χ_{Cr} durch die Beziehung

$$\chi = \frac{\alpha}{100} \chi_z + \frac{100 - \alpha}{100} \chi_{Cr}$$

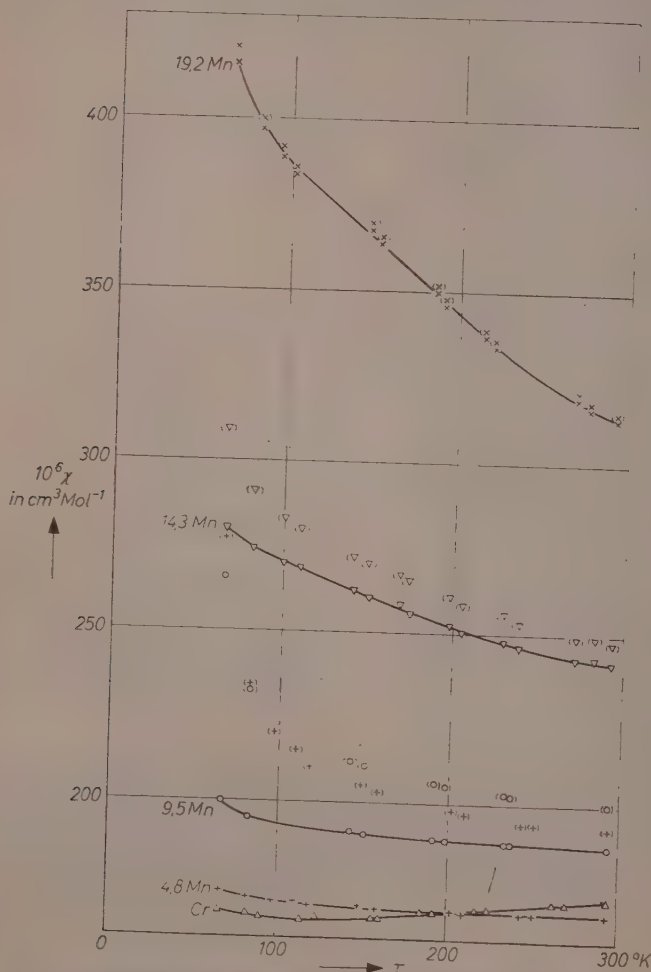


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der *Cr*-Mischkristalle mit *Mn*. (Die unkorrigierten Meßpunkte sind in Klammern gesetzt)

(α : Atom-%-Gehalt des Zusatzelementes) verknüpft ist, gehorcht einem CURIE-WEISSschen Gesetz $\chi_z = C/(T - \Theta)$. In Abb. 7 und Abb. 8a sind die reziproken Zusatzsuszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur für die Mischkristalle mit *Mn* und *Fe* aufgetragen (die unsicheren Ergebnisse an den *Mn*-ärmeren Legierungen sind hier

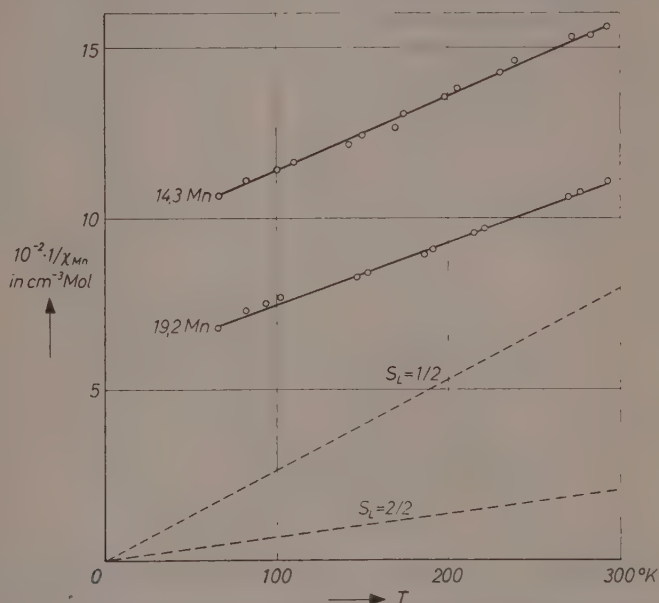


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der reziproken Zusatzsuszeptibilität von Cr-Mischkristallen mit *Mn*

nicht ausgewertet; sie deuten jedoch ebenfalls auf einen CURIE-WEISSschen Zusatzparamagnetismus mit allerdings recht großen negativen Θ -Werten hin). Wie ersichtlich, gehorchen die gefundenen Zusatzsuszeptibilitäten zufriedenstellend CURIE-WEISSschen Gesetzen. In Tab. 3

Tabelle 3

Legierung	14,3 <i>Mn</i>	19,2 <i>Mn</i>	0,83 <i>Fe</i>	1,96 <i>Fe</i>	4,71 <i>Fe</i>	8,78 <i>Fe</i>
Θ in $^{\circ}\text{K}$	-421	-310	-165	-135	-36	+26
μ_{eff}	1,92 μ_0	2,10 μ_0	3,66 μ_0	3,66 μ_0	4,03 μ_0	4,35 μ_0
S	0,59	0,66	1,40	1,40	1,58	1,73
S_L	0,56	0,61	1,06	1,06	1,16	1,26

sind die Θ -Werte, die nach $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3 R \tilde{C} / N_L}$ (R : allgemeine Gaskonstante, N_L : LOSCHMIDTSche Zahl) berechneten effektiven Momente, die aus $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_0$ gefolgerten Spinquantenzahlen S sowie die noch später zu besprechenden sich aus $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{3}S_L\mu_0$ ergebenden S_L -Werte zusammengestellt.

Die Θ -Werte sind bei geringen Fremdmetallzusätzen negativ und nehmen mit wachsendem Mn - bzw. Fe -Gehalt zu. Dieser Befund legt

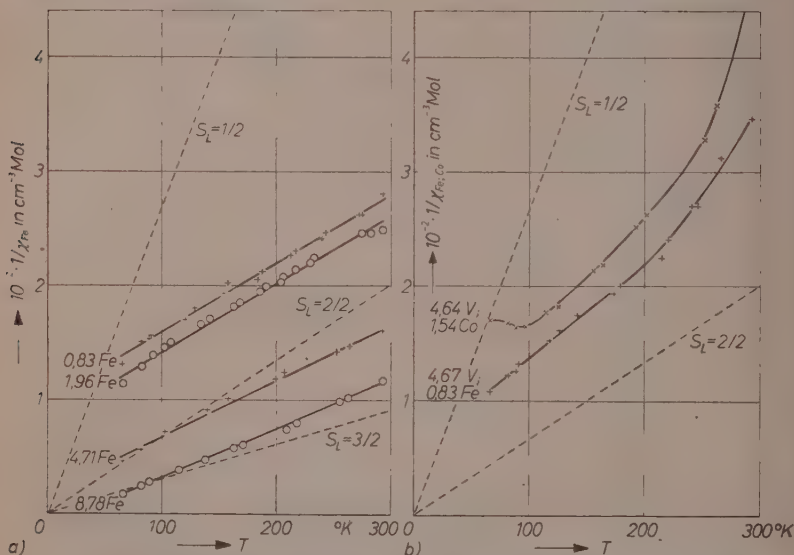


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der reziproken Zusatzsuszeptibilität
a) der Cr -Mischkristalle mit Fe , b) von ternären Cr -Mischkristallen

die Vorstellung nahe, daß einerseits zwischen den Zusatzionen und dem Cr -Gitter eine Wechselwirkung besteht, die einer Ausrichtung der Fremdionenmomente in einem äußeren Feld entgegenwirkt, während andererseits zwischen den Fremdionen untereinander eine Wechselwirkung auftritt, die eine Parallelstellung ihrer Momente und damit auch eine Ausrichtung derselben in einem äußeren Feld begünstigt. Eine solche Wechselwirkung zwischen den Fremdionen untereinander ist offenbar auch für den sich von etwa 20 Atom-% Fe an bei tiefen Temperaturen zeigenden Ferromagnetismus der Cr - Fe -Legierungen (vgl. hierzu etwa² Seite 227) verantwortlich. Nach dem bisher in

solchen Fällen benutzten Auswertungsverfahren, bei dem pro Fremdion ein gekoppeltes Spinnmoment (Spinquantenzahl S) mit $(2S + 1)$ verschiedenen Einstellmöglichkeiten in einem äußeren Feld als magnetisch wirksam angesehen wird, besteht zwischen dem aus der CURIE-Konstante C ermittelten effektiven Moment μ_{eff} und S der Zusammenhang $\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_0$. Die so gewonnenen S -Werte liegen für die im Cr -Gitter gelösten Mn -Ionen etwas oberhalb von $\frac{1}{2}$ und für die Fe -Ionen etwa bei $\frac{3}{2}$. Hieraus ergeben sich bei den Cr - Fe -Legierungen vernünftige Folgerungen, daß nämlich die gelösten Fe -Ionen in Cr — ähnlich wie nach³⁶ in Au — etwa 3 d -Lücken haben (Fe^+ -Ionen). Für das im Cr -Gitter gelöste Mn jedoch folgen die möglichen Lückenzahlen 9 oder 1 (Mn^{6+} - oder Mn^{2+} -Ionen), die beide wegen des beträchtlichen positiven oder negativen Ladungsüberschusses unwahrscheinlich sind. Im Gegensatz dazu fand man für Mn -Ionen in Ag und Au ³⁷ das zufriedenstellende Resultat von etwa 5 d -Lücken (Mn^{2+} -Ionen).

Seltsamerweise scheint sich Co wieder ohne Moment im Cr -Gitter zu lösen, da die durch das Co hervorgerufene Zusatzsuszeptibilität temperaturunabhängig ist. Andererseits jedoch zeigt sich nicht der zu erwartende Vorzeichenwechsel von $\frac{d\chi}{dT}$, so daß das Verhalten dieser Mischkristalle auch nicht durch das einfache Kollektivelektronenmodell beschrieben werden kann, was insbesondere auch noch durch die Ergebnisse an den ternären Mischkristallen mit V und Co bestätigt wird. Diese ternären Proben (1,00 V ; 0,33 Co) und (4,64 V ; 1,54 Co) mit derselben mittleren Elektronenzahl pro Atom wie Cr sollten nach dem Kollektivelektronenmodell dasselbe Verhalten wie Cr zeigen, was, wie aus den Abb. 4 und 5 hervorgeht, keineswegs der Fall ist (in Abb. 5 sind die Suszeptibilitäten dieser Legierungen mit \otimes bezeichnet; die parallel zur Abszisse verlaufenden Strecken an diesen Punkten geben die durch jedes Zusatzelement einzeln hervorgerufene Änderung der mittleren Elektronenzahl pro Atom an). Zur Verdeutlichung dieses eigenartigen Verhaltens von Co in Cr sind in Abb. 9 die Suszeptibilitäten von Cr - und Au -Mischkristallen mit Fe und Co in Abhängigkeit von dem Atom-%-Gehalt Fe und Co mit der Temperatur als Parameter aufgetragen. Während sich einerseits Fe in Au ³⁸ und Cr sowie Co in

³⁶ E. KRONQVIST, Ark. Fysik 5 (1952) 453.

³⁷ E. KRONQVIST und A. GIAN SOLDATI, Ark. Fysik 7 (1954) 343.

³⁸ A. R. KAUFMANN, S. T. PAN und J. R. CLARK, Rev. Mod. Physics 17 (1945) 87.

Au^{39} ähnlich verhalten, äußern sich Co -Zusätze in Cr in vollkommen anderer Weise.

Die an den ternären Legierungen gefundenen Resultate (rechter Teil der Abb. 4 und Abb. 8b) lassen sich nicht additiv aus den Effekten der einzelnen Zusatzelemente zusammensetzen. Bemerkenswert an diesen Resultaten, die weder im Rahmen der einfachen Kollektiv-

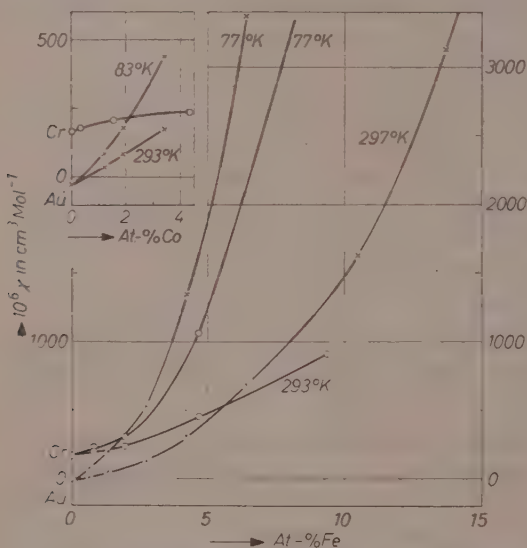


Abb. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität von Cr - und Au -Mischkristallen mit Fe und Co

elektronenvorstellung noch nach der bisher vertretenen Auffassungsweise über das magnetische Verhalten von verdünnten festen Lösungen befriedigend erklärt werden können, ist folgendes:

1. Die Legierung (4,64 V : 1,54 Co) zeigt von etwa $90^\circ K$ an einen stark temperaturabhängigen Zusatzmagnetismus, der auf das Vorhandensein von Momenten hindeutet, während V und Co sich einzeln scheinbar ohne Moment in Cr lösen.

2. In die Legierung (4,67 V : 0,83 Fe) geht das Eisen mit einem etwas geringeren Moment als in die Legierung (0,83 Fe) ein. Dieses Moment scheint sich mit zunehmender Temperatur noch weiter zu

³⁹ E. HILDEBRAND, Ann. Physik 30 (1937) 593.

erniedrigen, was durch Abweichungen der $\frac{1}{Z}(T)$ -Kurve von einer Geraden nach größeren $\frac{1}{Z}$ -Werten hin nahegelegt wird (Abb. 8b).

3. Bei der Legierung (0,82 *Fe*; 1,54 *Co*) geht der temperaturabhängige Zusatzmagnetismus des *Fe*, der ohne den *Co*-Zusatz vorhanden ist, unter Erhöhung des für das *Co* charakteristischen temperaturunabhängigen Zusatzmagnetismus verloren (Abb. 4).

Da eine zufriedenstellende Erklärung dieser Befunde auf Grund der bisher üblichen Betrachtungsweise in den meisten Fällen nicht gegeben werden konnte, lag es nahe, neuere, insbesondere von BADER^{12, 13} entwickelte Vorstellungen zur Deutung heranzuziehen. BADER geht bei seinen Untersuchungen deduktiv von einigen halbempirischen Prinzipien aus, die einen überraschend umfangreichen Tatsachenbereich bei den Übergangsmetallen und ihren Legierungen zu erfassen gestatten. Diese Prinzipien, sowie die das *Cr* betreffenden Ergebnisse sind im folgenden kurz angeführt:

1. Grundsätze, die sich auf die Lage der Bänder beziehen.

- a) Der 5fach entartete 3*d*-Term des Einzelatoms ist im Kristall zunächst in einen unteren bindenden und einen oberen lockernen Term aufgespalten.
- b) Zuzufolge der Gittersymmetrie und Gitterperiodizität spalten diese beiden 3*d*-Niveaus weiterhin in Dreier- und Zweierbänder auf (Abb. 1).
- c) Neben dem einheitlichen, nur teilweise gefüllten 4*s*-Band, das den Hauptteil zur Leitfähigkeit beisteuert, haben die Übergangsmetalle noch Lücken in den *d*-Bändern, so daß für *s*- und *d*-Bänder eine gemeinsame FERMI-Grenze besteht.

2. Grundsätze, die sich auf die Spineinstellung beziehen.

- a) Die Spins der Elektronen in den bindenden Bändern sind zwischen Nachbaratomen antiparallel ausgerichtet, soweit eine Überlappung der betreffenden Gittereigenfunktionen auftritt. Die Spins der Elektronen in lockernden Bändern sind entsprechend parallel ausgerichtet.
- b) Auch im Kristallverband ist am Einzelatom das PAULI-Prinzip erfüllt.
- c) Entsprechend der HUNDSchen Regel stellen sich die 3*d*-Elektronen so weit parallel, wie es mit obigen Prinzipien, insbesondere mit (2b) vereinbar ist.

Sind, wie im Fall des *Cr* unter der Annahme von etwa einem *s*-Elektron pro Atom, bei einem kubisch raumzentrierten Gitter im wesentlichen nur die bindenden Bänder aufgefüllt, so gibt es nach BADER vier durch die Spineinstellung der bindenden Elektronen sich unterscheidende Gitterplätze. Die Lage dieser verschiedenen Gitter-

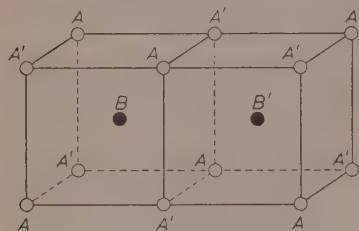


Abb. 10

plätze zueinander ist in Abb. 10 angedeutet. In den ersten 4 Spalten der Tab. 4 ist die Spinverteilung an diesen Plätzen angegeben.

Da bei den d^3 -Bändern die zugehörigen Eigenfunktionen sich längs der Raumdiagonalen überdecken, so müssen in diesen Richtungen benachbarte Spins des bindenden d^3 -Bandes antiparallel stehen. Ent-

sprechend folgt eine abwechselnde Antiparallelstellung der Spins in den bindenden d^2 -Bändern längs der Würfelkanten.

Unter Anwendung der BADERSchen Prinzipien lassen sich nun die hier gefundenen Ergebnisse ziemlich zwanglos verstehen und führen zu den nachstehenden, auch anderweitig plausibel erscheinenden Folgerungen, die der besseren Übersicht halber der Diskussion der Meßergebnisse vorangestellt sind:

3a) Beim Einbau von *V*, *Mn*, *Fe* und *Co* in das *Cr*-Gitter bilden sich gemeinsame bindende Bänder aus. Außerdem ist ein gemeinsames

Tabelle 4. Spinverteilung bei *Cr* und *Cr*-Mischkristallen

Gitterplätze	d_B^3	d_B^2	d_B	d_L			
				<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Fe - Co</i>
<i>A</i>	3 +	2 +	5 +	1 +	2 +	3 -	2 + 3
<i>A'</i>	3 +	2 -	1 +				
<i>B</i>	3 -	2 -	5 -	1 -	2 -	3 +	2 - 3 +
<i>B'</i>	2 -	2 +	1 -				
<i>Cr</i>				<i>Cr</i> -Mischkristalle			

d_B^3 : Besetzung des bindenden Dreierbandes

d_B^2 : Besetzung des bindenden Zweierbandes

$d_B = d_B^3 + d_B^2$

d_L : Besetzung der lockernden Zustände von den Fremdlionen mit lokalisierten Elektronen

4s-Band vorhanden, in das von jedem Fremdatom — ebenso wie von jedem *Cr*-Atom — etwa 1 Elektron abgegeben wird.

3b) Die zusätzlichen Elektronen von *Mn*, *Fe* und *Co* bleiben im allgemeinen an den dann einfach positiv geladenen Fremdionen lokalisiert und koppeln zu einem gemeinsamen, bei *Fe* aus zwei und bei *Co* aus drei parallelen Spins bestehenden Spinmoment zusammen. Da die Spins in den bindenden Bändern nur parallel oder antiparallel zu einem äußeren Feld stehen, können sich die lokalisierten gekoppelten Spinmomente in den lockernden Zuständen der Fremdionen ebenfalls nur in diese beiden Richtungen einstellen. Daher besteht, wenn der Zusatzmagnetismus ein CURIE-WEISSSESches Gesetz befolgt, zwischen dem aus der CURIE-Konstante ermittelten effektiven Moment μ_{eff} und der Spinquantenzahl S_L der zusammengekoppelten lockernden Elektronen die Beziehung $\mu_{eff} = 2\sqrt{3} S_L \mu_0$, und nicht wie bei $(2S_L + 1)$ Einstellmöglichkeiten der Zusammenhang $\mu_{eff} = 2\sqrt{S_L(S_L + 1)} \mu_0$. In den Abb. 7 und 8 sind die den verschiedenen S_L -Werten nach $\mu_{eff} = 2\sqrt{3} S_L \mu_0$ entsprechenden Steigungen vom Nullpunkt aus eingezeichnet.

3c) Nur wenn Lücken in den bindenden Bändern vorhanden sind, kann eine Auffüllung dieser Lücken mit den zusätzlichen Elektronen der Fremdionen stattfinden, da dann die bei der Auffüllung frei werdende Bindungsenergie zusammen mit der thermischen Energie zur weiteren Ionisierung der Fremdionen ausreichen kann.

3d) Die an den Fremdionen lokalisierten Spinmomente bewirken in ihrer Umgebung eine lokale Magnetisierung der Kollektivelektronen. Als Ursache für diesen Effekt kommen Wechselwirkungskräfte in Betracht, ähnlich den in I erwähnten Wechselwirkungskräften (3), die durch eine Art Selbstmagnetisierung den Spinparamagnetismus bei den Übergangsmetallen auf etwa das Dreifache des theoretischen Wertes (2) erhöhen. Klappt das lokalisierte Spinmoment eines Fremdions in einem äußeren Feld um, so ändert auch die Magnetisierung der Umgebung ihr Vorzeichen, wodurch nach außen ein größeres Moment als das lokalisierte Spinmoment in Erscheinung tritt. Kann ein lokalisiertes Spinmoment seine Richtung nicht ändern, und daher nicht direkt nach außen wirksam werden, so ist trotzdem ein indirekter Effekt insofern zu erwarten, als durch ein äußeres Feld die Magnetisierung der Kollektivelektronen in der Umgebung eines solchen Momentes entweder vergrößert oder vermindert wird, je nachdem ob die Magnetisierungsrichtung mit der Feldrichtung übereinstimmt oder nicht. Es

findet also im ganzen eine zusätzliche Magnetisierung in Feldrichtung und damit eine Suszeptibilitätserhöhung statt, die in erster Näherung temperaturunabhängig sein wird, da sie durch die Kollektivelektronen hervorgerufen wird. Der Mechanismus von solchen lokalen Magnetisierungen läßt sich etwa in der in Abb. 11 angedeuteten Weise veranschaulichen. Dort ist — ähnlich wie in der Halbleiterphysik üblich — eine Ortsabhängigkeit der Elektronenenergie ohne Berücksichtigung

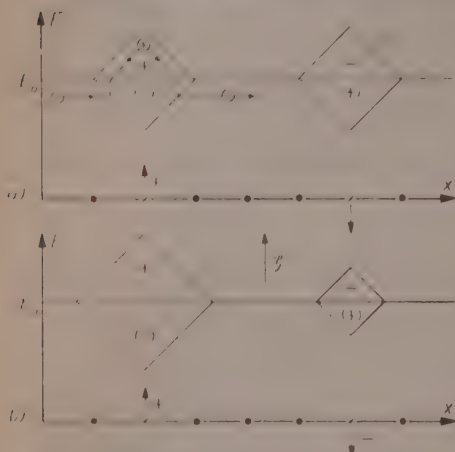


Abb. 11. Zum Mechanismus lokaler Magnetisierungen. • Cr-Ionen; ! Fremdionen mit lokalisierten Spinnmomenten; ⊕, ⊖: Elektronen mit + bzw. - Spin. a) Ohne äußeres Feld; b) mit äußerem Feld

der durch die gekoppelten lokalisierten Spinnmomente bedingten Wechselwirkungsenergie dargestellt, und zwar innerhalb der äußeren nur teilweise besetzten Bänder. Ohne die Fremdionen würden bei 0° K nur alle Zustände unterhalb von E_0 mit - und + Spins gleichmäßig besetzt sein. Der Einfluß der lokalisierten Spinnmomente besteht nun darin, daß z. B. in der Umgebung eines in der Plus-Richtung lokalisierten Spinnmomentes auch die in dem mit ⊕ bezeichneten Bereich vorhandenen Zustände mit Plus-Spins besetzt werden können, während eine Besetzung

des mit ⊖ bezeichneten Bereiches mit Minus-Spins erschwert wird. Kommt nun ein Kollektivelektron mit Minus-Spin und einer Energie nur wenig unterhalb E_0 in die Umgebung eines lokalisierten Plus-Spinnmomentes, so findet in dieser Umgebung ein Wechsel der Spinrichtung des Kollektivelektrons statt (Abb. 11a), wodurch eine lokale Magnetisierung der Kollektivelektronen hervorgerufen wird. Der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf diesen Effekt ist bei festgehaltenen Richtungen der lokalisierten Spinnmomente in Abb. 11b angedeutet.

3c) Zum Verständnis des magnetischen Verhaltens der Cr-Mischkristalle gelangt man, wenn man der Lage der Fremdionen im Cr-Gitter besondere Bedeutung beimißt. Hierfür kann nur das schwächste

Prinzip 2c von Einfluß sein, da durch die anderen Prinzipien keiner der Gitterplätze für die Fremddionen bevorzugt ist. Wird mit S_i der Gesamtspin des i -ten Gitterions bezeichnet, so ist nach 2c offenbar derjenige Zustand der energetisch günstigste, für den unter Berücksichtigung der übrigen Prinzipien die über das gesamte Gitter genommene Summe $\sum S_i$ einen möglichst großen Wert annimmt. Zu beachten ist hierbei, daß es nicht auf die Größe der S_i -Werte für die Fremddionen an den verschiedenen Gitterplätzen ankommt, sondern auf die Änderung der S_i -Werte bei dem Ersatz eines Cr -Ions durch ein Fremddion. Die Bildung von solchen Kristallbezirken, in denen Fremddionen nur bestimmte Gitterstellen besetzen, kann dadurch hervorgerufen werden, daß einerseits während der langsamen Abkühlung der Schmelzen Platzwechselvorgänge stattfinden und daß andererseits Fremddionen ihrer Umgebung eine entsprechende Spinordnung aufprägen.

Im einzelnen lassen sich die experimentellen Befunde wie folgt erklären.

Für die im Cr -Gitter eingebauten Mn -Ionen kommen nach 3e) nur die Gitterplätze A' und B' mit der in Tab. 4 angegebenen Spinverteilung in Betracht, da sich in diesem Fall bei dem Ersatz eines Cr -Ions durch ein Mn -Ion das zugehörige $S_i = \frac{1}{2} |d_B + d_L|$ von $\frac{1}{2}$ auf $\frac{2}{2}$ erhöht, während an den Stellen A und B der Spin des zusätzlichen Elektrons wegen des PAULI-Prinzips 2b) nur antiparallel zu den 5 parallelen Spins der bindenden Elektronen gestellt werden kann und damit das zugehörige S_i von $\frac{5}{2}$ auf $\frac{4}{2}$ erniedrigt würde. Obwohl die S_i -Werte für die Mn -Ionen bei Besetzung von A - und B -Plätzen größer sind als bei Besetzung von A' - und B' -Plätzen, so hat doch $\sum S_i$ im letzteren Falle einen größeren Wert.

Die an den Cr -Mischkristallen mit Mn gefundenen Ergebnisse (Abb. 6 und Abb. 7) sind nun folgendermaßen zu verstehen. Nur die an einigen A' - und B' -Stellen statistisch verteilten lokalisierten Elektronenspins der Mn -Ionen können eine Veränderung gegenüber dem Verhalten des reinen Cr hervorrufen. Wird ein äußeres Feld z. B. in der Plusrichtung angelegt, so steht einer Drehung der an B' -Stellen lokalisierten Elektronenspins die Bedingung 2c) entgegen. Die bei einer solchen Drehung frei werdende magnetische Energie reicht offenbar nicht aus, um stärkere Effekte zu erzielen. (Befunde bei 4,8 Mn und 9,5 Mn ; Abb. 6.) Erst wenn bei höherem Mn -Gehalt

(oberhalb etwa 10 Atom-%) eine zwischen den Spins in den lockernden Zuständen nach 2a) zu erwartende Tendenz zur Parallelstellung wirksam wird, tritt ein beträchtlicher Zusatzmagnetismus auf, aber Θ ist noch stark negativ. Die Differenzen zwischen den sich für S_L ergebenden Werten (0,56 und 0,61) und $\frac{1}{2}$ sind vermutlich auf den unter 3d erwähnten lokalen Magnetisierungseffekt zurückzuführen.

Von den binären Legierungen mit *Fe* gilt qualitativ dasselbe wie von denjenigen mit *Mn*. Die sich zeigenden Effekte sind jedoch wesentlich stärker, was durchaus verständlich ist, da einerseits bei der Einstellung der gekoppelten Spinnomente in Feldrichtung die doppelte magnetische Energie wie bei dem Einzelspin des *Mn*-Ions frei wird und andererseits diese größeren Momente schon bei geringeren Konzentrationen merklich miteinander in Wechselwirkung treten können.

Für das in *Cr* gelöste *Co* kommen nach 3e) wiederum nur die Gitterplätze A' und B' in Frage. An diesen Gitterplätzen können die aus 3 parallelen Spins bestehenden lokalisierten gekoppelten Spinnomente in den lockernden Zuständen der *Co*-Ionen wegen des PAULI-Prinzips 2b) nur die in Tab. 4 angegebenen Richtungen einnehmen (andernfalls würden 6 Spins in einer Richtung an einem *Co*-Ion vorhanden sein). Diese Richtungsfestlegung der lokalisierten Spinnomente durch 2b bildet die Ursache für das eigenartige Verhalten der binären Mischkristalle mit *Co* und ist der entscheidende Unterschied zwischen den im *Cr*-Gitter eingebauten *Co*-Ionen einerseits und *Mn*- bzw. *Fe*-Ionen andererseits, da für die *Mn*- und *Fe*-Ionen eine solche Beschränkung nicht besteht. Das PAULI-Prinzip verhindert somit auch das Umklappen der lokalisierten Spinnomente der *Co*-Ionen in einem äußeren Magnetfeld und damit einen temperaturabhängigen starken CURIE-WEISSschen Zusatzmagnetismus. Lediglich die nach 3d) durch die lokalen Magnetisierungen hervorgerufene temperaturunabhängige Zusatzsuszeptibilität deutet auf die Existenz dieser lokalisierten Spinnomente hin.

Wird nun neben *Co* noch *V* im *Cr*-Gitter gelöst, so treten vermutlich von mehr als etwa 1,5 Atom-% *V* an (Lage des Minimums in Abb. 5; vgl. dazu auch Abb. 3a) Lücken in den bindenden Bändern auf. Wie unter 3c) erörtert, kann dann eine Ionisierung der Co^+ -Ionen in Co^{2+} -Ionen erfolgen. Die lokalisierten Spins dieser Co^{2+} -Ionen werden nun nicht mehr durch 2b) in ihrer Einstellmöglichkeit beschränkt und können nach außen mit einem beträchtlichen, temperaturab-

hängigen Zusatzmagnetismus wirksam werden, wie das bei der Legierung (4,64 V ; 1,54 Co) nach Abb. 4 und Abb. 8b der Fall ist. Diese Ionisierung setzt offenbar schon unterhalb $66^\circ K$ ein und scheint bei etwa $100^\circ K$ im wesentlichen abgeschlossen zu sein. Da der Übergang von Co^+ - zu Co^{2+} -Ionen in einem größeren Temperaturbereich erfolgt, sind in der $\frac{1}{\chi}(T)$ -Darstellung keine Geraden zu erwarten. Die Größenordnung des sich zeigenden Effektes ist aber dieselbe wie bei den entsprechenden binären Legierungen mit Fe (Vergleich zwischen Abb. 8a und Abb. 8b). Der schnellere Anstieg der $\frac{1}{\chi}(T)$ -Kurve bei höheren Temperaturen deutet auf eine beginnende weitere Ionisierung der Co^{2+} -Ionen in Co^{3+} -Ionen hin. Das gleichartige Verhalten der Proben (1,00 V ; 0,33 Co) und (0,33 Co) läßt vermuten, daß bei 1 Atom-% V noch keine Lücken in den bindenden Bändern auftreten. Aus diesem Grund ist auch in Abb. 3a E_0 für Cr oberhalb des zweiten Minimums gelegt worden und nicht, wie es nach den früheren Erörterungen ebenfalls möglich gewesen wäre, oberhalb des ersten Minimums.

Analog wie bei der Legierung (4,64; V ; 1,54 Co) liegen auch die Verhältnisse bei der Legierung (4,67 V ; 0,83 Fe). Letztere besitzt jedoch — ebenso wie die binären Legierungen mit Fe — auch bei tiefen Temperaturen keine in einem äußeren Feld an ihrer Drehbarkeit durch 2b) behinderten lokalisierten Spinmomente (Abb. 4 und 8b).

Schließlich bleibt noch das an der Probe (0,82 Fe ; 1,54 Co) gefundene Ergebnis zu deuten. Die Fe - und Co -Ionen werden wieder wie in den entsprechenden binären Legierungen Gitterstellen A' und B' besetzen. Es wird jedoch wegen des Prinzips 2a) energetisch günstig sein, wenn die Fe -Ionen Gitterplätze neben den Co -Ionen einnehmen, wobei die lokalisierten Spinmomente beider Ionen parallel zueinander ausgerichtet sind. Ist z. B. an einer Gitterstelle B' ein Co -Ion mit 3 lokalisierten Plus-Spins, so wird, wenn sich ein Fe -Ion mit seinen 2 lokalisierten Plus-Spins an einer der vier nächstbenachbarten A' -Stellen anlagert, eine größere Kopplungsenergie frei als wenn das Fe -Ion eine andere Stelle ohne benachbartes Co -Ion einnehmen würde. Wie aus dem Fehlen eines temperaturabhängigen Zusatzmagnetismus folgt, ist diese Kopplungsenergie so groß, daß sie die nach 2b) mögliche Drehung der an den Fe -Ionen lokalisierten 2 Spins in einem äußeren Feld verhindert. Der lokale Magnetisierungseffekt und damit auch der temperaturunabhängige Zusatzmagnetismus werden durch

die 5 in den lockernden Zuständen nahe beieinander stehenden parallelen Spins beträchtlich verstärkt.

Die vorstehenden Erörterungen haben gezeigt, daß die anfangs recht verwirrend und unverständlich erscheinenden Ergebnisse sich auf Grund der BADERSCHEN Betrachtungsweise ziemlich zwanglos und ohne unwahrscheinliche zusätzliche Annahmen deuten lassen. Die dabei unumgängliche, der bisherigen Auffassung nicht entsprechende Vorstellung, daß Fremdatome mit lokalisierten *d*-Lücken nicht immer temperaturabhängigen Zusatzmagnetismus bewirken müssen, sondern durch den Einbau im Gitter die Drehbarkeit ihres Momentes in einem äußeren Feld einbüßen können und dann wegen lokaler Magnetisierungen der Kollektivelektronen nur einen schwächeren temperaturunabhängigen Zusatzmagnetismus hervorrufen, scheint auch zur Erklärung einiger anderweitig nur schwer verständlicher Befunde geeignet. So können vielleicht die bei dem Einbau von *Mn* im *Al*-Gitter sich zeigende temperaturunabhängige Zusatzsuszeptibilität⁴⁰ und die in III C erwähnte relativ beträchtliche und temperaturunabhängige Suszeptibilität der intermediären Phase *CrAl*₄⁴¹ auf ähnliche Weise gedeutet werden.

C. *Cr*-Mischkristalle mit *Al*

In Abb. 12a sind die an den *Cr*-Mischkristallen mit *Al* gefundenen Resultate wiedergegeben. Die Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität bei Zimmertemperatur für das System *Cr*–*Al* ist — soweit zur Zeit bekannt — in Abb. 12b dargestellt. Die Extrapolation der im *Cr*-Mischkristallgebiet erfolgenden Suszeptibilitätsabnahme führt für 100 Atom-% *Al* etwa auf die Suszeptibilität von reinem *Al*. Dieser Befund zusammen mit den im Mischkristallbereich sich zeigenden positiven $\frac{d\chi}{dT}$ -Werten, die auf keinem merklichen Übergang von *Al*-Elektronen in das *d*-Band von *Cr* hindeuten, legen eine nur verdünnende Wirkung des *Al* im *Cr*-Gitter nahe, ähnlich wie bei den *Fe*-reichen *Fe*-*Al*-Legierungen, in denen das *Al* auf das ferromagnetische Sättigungsmoment rein verdünnend wirkt (vgl. hierzu¹³, Seite 67). Die geringe Suszeptibilität der Phase *CrAl*₇ wird von FOÏX und WUCHER⁴² auf eine Auffüllung der *d*-Lücken des *Cr* mit *Al*-Elektronen zurückgeführt. Der beträchtlich größere und in dem untersuchten Bereich zwischen 289° und 1010° K temperaturunabhängige Suszeptibilitätswert⁴¹ für die

⁴⁰ E. VOGT, Appl. sci. Res. B 4 (1954) 434.

⁴¹ G. FOÏX und J. WUCHER, J. Physique Radium 17 (1956) 454.

⁴² G. FOÏX und J. WUCHER, C. R. 238 (1954) 1283.

Phase $CrAl_4$ legt eine Erklärung in dem am Ende des Abschnitts III B angedeuteten Sinne nahe.

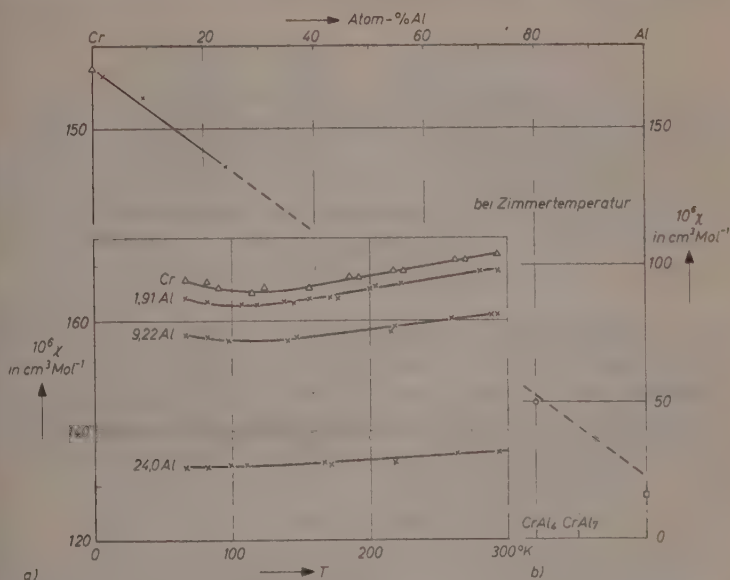


Abb. 12. a) Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Cr-Mischkristalle mit Al. b) Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität für das System Cr-Al

Herrn Prof. Dr. VOGT danke ich für sein förderndes Interesse und klärende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. WALCHER für die Bereitstellung der Institutsmittel, Herrn Prof. Dr. WINKLER für das Entgegenkommen, daß ich im Mineralogischen Institut Legierungen zusammenschmelzen und DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen anfertigen konnte und Herrn Prof. Dr. MAHR für die im Chemischen Institut durchgeführten Analysen. Herrn Dozent Dr. HELLNER und Herrn Dr. BREHLER bin ich für die Unterstützung bei der Herstellung von Legierungen und bei der Anfertigung von Pulveraufnahmen zu Dank verpflichtet.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. LOEBICH für die Herstellung von Legierungen im Degussa-Metall-Labor, Hanau, dem Chief Superintendent of the Aeronautical Research Laboratories, Melbourne, Australia, für die Überlassung von sauerstoff- und stickstofffreiem Chrom und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium.

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorheptoxyd

Von

R. V. FIGINI* **, E. COLOCCIA und H. J. SCHUMACHER

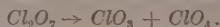
Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 7. 9. 57)

Es wird die Kinetik des thermischen Zerfalls von Chlorheptoxyd bei Drucken zwischen 1,5 und 80 Torr und Temperaturen zwischen 100 und 120°C in Reaktionsgefäßen aus Pyrex und Quarz untersucht. Die Reaktion ist eine homogene, monomolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstante im angegebenen Bereich druckabhängig ist. Die Aktivierungsenergie, aus den durch Extrapolation gewonnenen k -Werten berechnet, beträgt $32,9 \pm 1,5$ Kcal. Der Halbwertsdruck liegt bei etwa 1 Torr.

$$k_{\infty} = 4,5 \cdot 10^{15} \cdot 10^{-32,900/4,57 T} \text{ sec}^{-1}.$$

Zur Aktivierung tragen alle Freiheitsgrade des Cl_2O_7 bei, für den Energieübertragungsfaktor γ ist ein Wert der Größenordnung 1 anzusetzen. Die kritische Zerfallsenergie beträgt 48,2 kcal. Der Zerfall erfolgt nach:



Einleitung

Bei Untersuchungen über den Zerfallsmechanismus des Chlorhexoxydes (Cl_2O_6) in Gegenwart von Fluor¹ konnten wir feststellen, daß das Chlorheptoxyd, das sich beim thermischen Zerfall des Hexoxydes in erheblichen Mengen bildet, bei Temperaturen um 100°C mit bequemer meßbarer Geschwindigkeit zerfällt. Wir vermuteten, eine monomolekulare Reaktion vor uns zu haben und haben nunmehr, da die genauere Kenntnis derartiger Reaktionen, zumal wenn ihr Zerfallsmechanismus nicht zu kompliziert ist, erhebliches Interesse besitzt, diese Reaktion einem eingehenden Studium unterzogen.

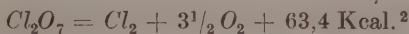
* Einzelheiten in der Diss. R. V. FIGINI, Fac. de Quimica y Farmacia, La Plata, 1956.

** Stipendiat der Alex. von Humboldt-Stiftung.

¹ D. A. J. ARVIA, W. H. BASUALDO und H. J. SCHUMACHER, Z. anorg. allg. Chem. **286** (1956) 58.

Die Apparatur

Das Chlorheptoxyd ist bekanntlich eine stark endotherme Verbindung.



Dies, zusammen mit seiner großen Reaktionsfähigkeit insbesondere gegenüber organischen Substanzen, hat zur Folge, daß sein Zerfall bereits in Gegenwart von Spuren von Verunreinigungen einen explosionsartigen Charakter annehmen kann. Die Versuchsanordnung mußte dementsprechend so konstruiert sein, daß das Reaktionssystem frei von allen Substanzen war, die den Zerfall des Heptoxydes beeinflussen konnten.

Der Reaktionsablauf wurde entsprechend der Tatsache, daß die Reaktion unter starker Druckerhöhung erfolgt — 1 Mol Cl_2O_7 liefert $4\frac{1}{2}$ Mole Reaktionsprodukte — manometrisch verfolgt. Als Manometer diente ein Quarzspiralmanometer nach BODENSTEIN, das als Nullinstrument diente. Der Teil der Apparatur, der mit dem Reaktionssystem in Berührung kam, war frei von Glashähnen. An ihrer Stelle wurden durch mit Teflon gedichtete Aluminiumventile verwendet³, die sich beim Arbeiten mit aggressiven Gasen auf das beste bewährt hatten. Als Reaktionsgefäß dienten Kugeln aus Pyrexglas oder Quarz mit kapillarem Ansatz und einem Inhalt von etwa 300 cm³. Die Verbindungen zum Quarzmanometer wie auch alle Leitungen innerhalb des eigentlichen Reaktionssystems bestanden aus Quarz und Pyrex-Kapillaren, die Leitungen zu den Absorbern und dem Pumpsystem aus 15-mm-Rohr. Als Thermostat für das Reaktionsgefäß diente ein Ölbad, das elektrisch geheizt und gerührt wurde und dessen Temperaturkonstanz $\pm 1/10^\circ$ betrug.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, daß die Reaktionsgefäße jeweils vor ihrem ersten Einsatz bei höherer Temperatur ausgeheizt, evakuiert und dann mehrere Male mit trockener Luft ausgespült und abermals evakuiert wurden. Sodann wurden einige Millimeter Heptoxyd eingelassen, zum Zerfall gebracht und die Gase abgepumpt. Dieses Verfahren war notwendig, um sicher zu sein, auch das an der Gefäßwand adsorbierte Wasser entfernt zu haben. Erst dann wurde mit den eigentlichen Versuchen begonnen.

² CH. GODEEVE and G. PEWNEY, J. chem. Soc. [London] (1932) 2078.

³ W. BASUALDO, Diss. Fac. de Quimica, La Plata (1955).

Da während des Einlassens und bis zur Zeit der ersten Ablesung bereits ein Teil des Heptoxydes zerfallen war, wurde dessen Konzentration zu Beginn der Messungen aus der Druckzunahme bis Reaktionsende berechnet. Die Reaktion wurde im allgemeinen bis zu etwa 80–90% Umsatz durchgemessen. Der Enddruck wurde entweder durch Extrapolation oder $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 140 °C und Wiederabkühlen auf Reaktionstemperatur bestimmt.

Vorversuche hatten ergeben, daß der Enddruck und die Zusammensetzung der Zerfallsprodukte quantitativ mit einem Zerfall $Cl_2O_7 \rightarrow Cl_2 + 3\frac{1}{2} O_2$ übereinstimmten.

Darstellung und Reinigung des Chlorheptoxydes und der Zusatzgase

Cl_2O_7 : Es wurde in einer hahnfreien verschmolzenen Glasapparatur durch Entwässern reiner 70%iger Perchlorsäure mittels Phosphorpentoxyds analysiert und mehrfaches Destillieren über dieses Oxyd als wasserklare Flüssigkeit erhalten. Das Produkt wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen und die mittlere Fraktion, in einer durch ein Alkohol-Kohlensäuregemisch gekühlten Falle aufbewahrt, verwendet.

Cl_2 : Es wurde einer Bombe entnommen, mit konz. Schwefelsäure gewaschen, kondensiert und bei tiefer Temperatur zweimal destilliert. Es wurde ebenfalls in einer auf –78 °C gekühlten Falle aufbewahrt.

F_2 : Es wurde durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid gewonnen. Es wurde von mitgerissenem Fluorwasserstoff durch Strömen über geschmolzenes Natriumfluorid und von allen kondensierbaren Verunreinigungen durch Passieren von zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen befreit. Der Gehalt an Fluor betrug etwa 98%. Zu seiner Aufbewahrung diente ein durchfluoriertes Kupfergefäß von 3 l Inhalt.

O_2 : Es wurde durch Elektrolyse von 30%iger Kalilauge hergestellt, strömte über erhitzten Palladiumasbest, durch konz. Schwefelsäure und zwei mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Fallen und wurde in einem 2-l-Glaskolben aufbewahrt.

Die Versuche und ihre Resultate

A. Ordnung und Homogenität der Reaktion

Nachdem die einwandfreie Reproduzierbarkeit der Versuche sichergestellt war, wurde zur Bestimmung der Reaktionsordnung eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Drucken durchgeführt. Die Heptoxyddrucke wurden zwischen 1,3 und 80 Torr variiert. Die untere Grenze dieses Bereiches war durch die Empfindlichkeit des Quarzmanometers und die Ablesegenauigkeit der Drucke festgelegt, die obere Grenze dadurch, daß die Reaktion oberhalb einer gewissen Geschwindigkeit ihren stationären Charakter verliert. Bei einer

Reaktionstemperatur von 100°C liegt diese Grenze unter unseren Versuchsbedingungen bei einem Heptoxyddruck von etwa 100 Torr. Bei höheren Drucken wird die beim Zerfall entwickelte Wärme nur noch unvollständig an die Wände abgeleitet, so daß die Bedingungen zu einer Wärmeexplosion gegeben sind. Bei den 110° - und 120° -Versuchen lag die Grenze bei noch tieferen Drucken.

Bei Versuchen mit Drucken nahe der kritischen Grenze konnte beobachtet werden, daß zu Beginn der Reaktion die Geschwindigkeiten und dementsprechend die Reaktionskonstanten zu hohe Werte annahmen. Dies war offenbar durch eine Erhöhung der Innentemperatur des Reaktionsgefäßes bedingt. Wegen des großen Temperaturkoeffizienten der Reaktion ($3,1$ je 10°) entsprechen geringen Temperatursteigerungen bereits erhebliche Erhöhungen der Geschwindigkeit ($1^{\circ} \sim 12^{\circ}_o$). Die gleichen Versuche, in einem mit Glasrohren gefüllten Gefäß ausgeführt, zeigten einen normalen Verlauf. Hier wird durch die sehr viel größere Wärmekapazität des Reaktionsgefäßes der Temperaturanstieg weitgehend unterdrückt. In ähnlichem Sinne wirken zugesetzte inerte Gase.

Wie aus den im folgenden angegebenen Versuchen in eindeutiger Weise zu erschen ist, zeigen die für eine Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung berechneten Konstanten innerhalb eines jeden Versuches gute Konstanz. Eine gewisse Ausnahme macht gewöhnlich der erste Wert bei den 100°C -Versuchen, der etwas tiefer als das Konstantenmittel liegt, besonders dann, wenn die erste Ablesung nach relativ kurzer Zeit vorgenommen wurde. Bei den bei höheren Temperaturen durchgeführten Versuchen verschwindet dieser Effekt mehr und mehr und ist bei 120°C kaum noch feststellbar. Der Grund zu der geringeren Druckerhöhung zu Beginn der Reaktion ist offenbar der, daß das Chlorheptoxyd nicht direkt im Primärprozeß zu molekularem Chlor und Sauerstoff zerfällt, sondern daß dies über Zwischenprodukte geschieht, die sich zwar schnell aber doch mit endlicher Geschwindigkeit in die Endprodukte umsetzen. (Siehe auch Diskussion der Ergebnisse.)

Zur Prüfung der Homogenität wurden Versuche in Pyrex- und Quarzgefäßen von nahezu gleichem Inhalt (ca. 300 cm^3) und gleichem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ($O/V \simeq 0,77$) und in einem Pyrexgefäß mit stark vergrößerter Oberfläche durchgeführt ($O/V \simeq 8,4$). In letzterem Falle war das Reaktionsgefäß mit Pyrexringen von etwa 1 cm Durchmesser und 1 cm Länge angefüllt.

Wie die in den 3 Gefäßtypen ausgeführten Versuche in überzeugender Weise zeigen, übt die Oberfläche auf den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit keinerlei Einfluß aus. Es kann also als sicher angenommen werden, daß der Chlorheptoxydzerfall eine homogene Gasreaktion erster Ordnung ist.

In den im folgenden angegebenen Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, R_P , R_Q , R_O die Reaktionsgefäße aus Pyrex, Quarz oder Pyrex mit vergrößerter Oberfläche, Cl_2O_7 den Druck an Heptoxyd, P_{tot} den Gesamtdruck zu Beginn der Messungen, O_2 und N_2 die Drucke von zugesetztem Sauerstoff und Stickstoff. Alle Drucke sind in mm Quecksilber bei Versuchstemperatur angegeben. $\Sigma \Delta t$ ist die Gesamtreaktionszeit in Minuten, $\Sigma \Delta p$ die entsprechende Druckerhöhung und k die von Punkt zu Punkt nach der integrierten Gleichung für eine Reaktion 1. Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante in sec^{-1} .

B. Der Einfluß des Druckes und der Zusatzgase auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Wie ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der mit verschiedenen Chlorheptoxyddrucken durchgeführten Versuche ergibt, sind diese zwar innerhalb eines Versuches konstant, hängen jedoch von dessen Anfangsdruck ab, und zwar derart, daß sie mit sinkenden Heptoxyddrucken ihren Wert verkleinern. Oberhalb von Heptoxyddrucken von etwa 50 Torr ist diese Druckabhängigkeit nur noch gering. Dieses Verhalten ist typisch für monomolekulare Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstanten bekanntlich immer dann, wenn die Zerfallsgeschwindigkeit kommensurabel mit der Aktivierungsgeschwindigkeit wird, druckabhängig werden und abfallen, um schließlich bei genügend kleinen Drucken in solche einer Reaktion 2. Ordnung, der Aktivierungsreaktion, überzugehen.

Da die Konstanten innerhalb eines jeden Versuches auch noch gegen Ende der Reaktion, also bis herab zu sehr kleinen Oxyddrucken, ihren Anfangswert beibehalten, ist zu folgern, daß die Reaktionsprodukte hinsichtlich der Aktivierung die entsprechende Menge an Heptoxyd zu ersetzen vermögen. Um diese Frage noch näher zu klären, wurde eine Reihe von Versuchen mit Sauerstoff- und Chlorzusatz durchgeführt.

Nach dem Vorhergehenden sollte man erwarten, daß Chlor und auch Sauerstoff, zu hohen Chlorheptoxyddrucken zugesetzt, nur einen geringen Effekt auf die Geschwindigkeitskonstante ausüben, daß diese Gase jedoch die Konstanten der Versuche mit kleineren Heptoxyddrucken in starker Weise anzuheben vermögen und, falls ihre Drucke genügend hoch waren, bis auf die Hochdruckwerte bringen. Der

Nr. 110; $T = 100^{\circ}\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 1,8 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 2,5 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
23,16	1,2	1,52
40,00	1,9	1,46
58,50	2,4	1,09
82,16	3,1	1,40
114,16	4,0	1,72
153,32	4,6	1,29
196,08	5,1	1,36
∞	6,3	—

$$\bar{k}_m = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Nr. 92; $T = 100^{\circ}\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 4,11 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 5,0 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
10	0,9	1,07
22,83	2,4	1,53
32,83	3,6	1,75
47,16	4,6	1,14
67,08	6,4	1,70
89,67	8,0	1,65
114,42	9,5	1,82
144,50	10,6	1,41
180,92	11,8	1,73
∞	14,4	—

$$\bar{k}_m = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Nr. 71; $T = 100^{\circ}\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 7,94 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 9,0 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
5,00	0,8	1,0
10,00	2,2	1,77
17,00	3,9	1,64
26,00	6,1	1,80
37,00	8,0	1,38
50,00	10,6	1,81
65,00	13,2	1,82
83,00	15,9	1,89
103,00	17,9	1,46
128,00	20,1	1,74
158,00	22,0	1,57
198,00	24,9	1,66
∞	27,8	—

$$\bar{k}_m = 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Nr. 73; $T = 100^{\circ}\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 15,8 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 17,8 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
8,00	3,0	1,17
15,0	7,1	1,95
25,67	12,2	1,76
52,25	13,2	1,84
70,75	29,4	1,96
90,25	34,1	1,72
114,25	39,1	1,87
140,75	43,4	1,42
180,00	47,3	1,70
∞	55,2	—

$$\bar{k}_m = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Wirkung nach sollten etwa $4\frac{1}{2}$ mm Sauerstoff oder Chlor 1 mm Heptoxyd gleichkommen.

Wie aus den Tabellen I, II und III und den Versuchen (107, 132, 135, 129) zu ersehen ist, werden diese Voraussagen erfüllt. In Versuch

Nr. 79; $T = 100^\circ\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 38,2 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 41,0 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
3,00	4,7	2,00
8,00	11,8	1,90
13,00	18,9	2,00
20,00	28,0	1,95
28,00	37,7	2,02
37,00	47,7	2,04
47,00	57,5	2,02
58,00	66,8	1,97
70,00	75,8	2,00
83,00	83,0	1,94
98,00	92,2	2,02
116,00	100,1	1,95
136,00	107,4	2,04
161,00	114,5	2,08
∞	133,7	—

$$\bar{k}_m = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Nr. 80; $T = 100^\circ\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 79,2 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 88,9 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
3,00	6,6	1,40
8,25	22,5	2,07
13,25	38,1	2,10
20,25	58,2	2,10
27,00	76,6	2,10
34,86	95,8	2,16
46,00	119,5	2,12
58,00	141,8	2,14
71,00	161,5	2,00
87,66	183,2	2,09
108,00	204,6	2,12
132,00	222,7	2,00
172,00	243,6	2,03
∞	276,9	—

$$\bar{k}_m = 2,10 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Nr. 18; $T = 110^\circ\text{C}$; R_p ;

$\text{Cl}_2\text{O}_7 = 16,6 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 19,0 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
7,00	10,1	5,55
11,00	18,2	5,92
15,00	23,5	5,92
20,00	29,2	6,00
26,00	34,6	5,72
33,00	39,9	6,05
41,00	44,2	5,58
51,00	48,2	5,60
63,00	51,4	5,36
79,00	54,4	6,07
∞	58,2	—

$$\bar{k}_m = 5,80 \cdot 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 23; $T = 110^\circ\text{C}$;

$R_0(0/V = 8,4 \text{ cm}^{-1})$

$\text{Cl}_2\text{O}_7 = 17,3$; $P_{\text{tot}} = 20,1 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
4,00	6,1	4,46
8,00	13,1	5,71
12,00	19,2	5,75
17,00	25,8	5,80
22,00	31,0	5,43
29,50	37,4	5,42
39,50	44,0	5,62
48,25	47,8	4,98
60,00	51,4	5,56
∞	60,5	—

$$\bar{k}_m = 5,53 \cdot 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 135 z. B. wurden 50 mm Chlor zu 3,9 mm Chlorheptoxyd zugefügt. Die Konstante für diesen Druck ohne Gaszusatz beträgt 4,8. Durch den Chlorzusatz wurde sie auf 5,9 erhöht. Diesem Wert entspricht ein Heptoxyddruck von 16,5 mm, d. h. 50 mm Chlor haben dieselbe aktivierende Wirkung wie $16,5 - 3,9 = 12,6$ mm Chlorheptoxyd, das entspricht einem Verhältnis von 4,0 : 1.

Nr. 136; $T = 110^{\circ}\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 1,72$ mm; $P_{\text{tot}} = 2,4$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
7,33	0,7	2,82
12,75	1,5	5,04
21,42	2,2	3,25
31,16	3,2	5,08
43,00	4,0	4,75
57,33	4,5	3,34
79,25	5,3	5,60
∞	6,0	—

$$\bar{k}_m = 4,54 \cdot 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 107; $T = 110^{\circ}\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 1,7$ mm; $\text{O}_2 = 198,5$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
4,00	0,6	4,17
8,42	1,6	7,29
12,83	2,3	6,12
18,92	3,1	6,12
26,00	3,9	6,77
33,75	4,6	7,42
42,50	5,2	8,32
52,08	5,6	7,87
66,92	5,9	6,27
∞	6,3	—

$$\bar{k}_m = 6,71 \cdot 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 132; $T = 110^{\circ}\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 1,9$ mm; $\text{Cl}_2 = 265,0$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
4,90	1,0	5,6
7,70	1,7	7,80
10,97	2,3	6,80
14,72	2,9	6,70
19,50	3,6	7,30
26,25	4,5	8,80
34,70	5,1	6,60
43,72	5,6	7,50
∞	6,6	—

$$\bar{k}_m = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 135; $T = 110^{\circ}\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 3,9$ mm; $\text{Cl}_2 = 50,0$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^4$
0	0	—
2,20	1,0	5,76
4,33	1,9	5,76
6,58	2,8	5,94
9,25	3,7	5,44
12,50	4,9	6,67
16,33	5,9	3,30
20,33	7,0	6,42
24,92	7,8	4,70
30,20	8,9	6,65
36,92	9,8	5,33
46,08	11,1	7,60
58,16	11,9	5,32
∞	13,6	—

$$\bar{k}_m = 5,91 \cdot 10^{-4} \text{ sek}^{-1}$$

C. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden Versuchsreihen bei 100°, 110° und 120°C durchgeführt. Um die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für unendlich hohen Druck k_∞ , die man zur Berechnung der Aktivierungsenergie benötigt, zu erhalten, wurden

Nr. 122; $T = 120^\circ\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 2,2 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 3,4 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^3$
0	0	—
3,43	1,4	1,05
5,50	2,1	1,04
7,92	3,0	1,34
10,75	3,7	1,07
13,67	4,6	1,28
17,74	5,2	1,07
22,92	5,7	0,92
∞	7,2	—

$$\bar{k}_m = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 120; $T = 120^\circ\text{C}$; R_0 ;
 $\text{Cl}_2\text{O}_7 = 3,4 \text{ mm}$; $P_{\text{tot}} = 5,5 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^3$
0	0	—
1,33	1,2	1,34
2,75	2,3	1,29
4,58	3,9	1,67
6,30	4,9	1,31
8,25	6,1	1,63
10,08	6,9	1,38
12,42	7,6	1,10
15,33	8,3	1,04
18,92	9,2	1,38
23,83	10,2	1,65
30,00	10,9	1,56
42,00	11,4	1,13
∞	11,8	—

$$\bar{k}_m = 1,37 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 118; $T = 120^\circ\text{C}$; R_0 ;

$\text{Cl}_2\text{O}_7 = 14,1$; $P_{\text{tot}} = 16,8 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^3$
0	0	—
1,08	4,1	1,34
2,00	8,5	1,85
3,08	13,3	1,93
4,25	18,2	2,10
5,42	21,9	1,80
6,70	25,4	1,76
8,16	28,9	1,79
10,25	32,9	1,76
12,67	36,7	1,81
16,08	40,5	1,75
21,16	44,2	1,79
∞	49,3	—

$$\bar{k}_m = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 126; $T = 120^\circ\text{C}$; $R_0(0/V =$
 $8,4 \text{ cm}^{-1})$

$\text{Cl}_2\text{O}_7 = 15,1$; $P_{\text{tot}} = 18,4 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^3$
0	0	—
1,16	6,2	1,78
2,58	12,8	1,80
4,08	18,6	1,75
5,50	29,6	1,86
7,16	28,5	1,83
8,80	32,4	1,79
10,67	36,1	1,79
13,00	39,9	1,73
16,14	43,8	1,91
∞	52,8	—

$$\bar{k}_m = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$$

Nr. 127; $T = 120^{\circ}\text{C}$;

$R_0(O/V = 8,4 \text{ cm}^{-1})$;

$Cl_2O_7 = 47,7 \text{ mm}$; $P_{tot} = 74,4 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^3$
0	0	—
0,63	12,0	1,99
1,22	21,7	1,53
1,88	32,8	2,02
2,45	40,4	1,72
3,08	51,3	2,36
3,92	61,6	1,87
4,62	70,1	2,00
5,77	82,0	1,88
6,55	89,7	2,03
7,38	97,0	1,99
9,01	109,3	1,98
10,45	118,1	1,92
12,16	127,4	2,04
14,16	135,6	1,93
16,58	142,8	1,80
19,50	149,0	1,98
∞	167,0	—

$$\bar{k}_m = 1,97 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

Nr. 129; $T = 120^{\circ}\text{C}$;

$R_0(O/V = 8,4 \text{ cm}^{-1})$;

$Cl_2O_7 = 49,0 \text{ mm}$; $O_2 = 219 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$k \cdot 10^3$
0	0	—
0,55	11,6	2,15
0,93	18,5	1,93
1,42	28,1	2,22
1,83	35,0	1,99
2,25	41,3	1,94
2,67	47,8	2,10
3,08	54,1	2,02
3,53	61,1	2,30
4,08	67,9	1,94
4,72	75,7	2,09
5,25	81,7	2,04
6,03	89,9	2,04
6,48	97,2	2,12
7,75	107,7	2,10
8,67	112,9	2,12
9,60	119,4	2,12
10,72	126,0	2,01
11,75	131,7	2,20
13,37	138,6	1,99
15,50	146,8	2,28
17,73	153,0	2,20
20,50	158,3	2,12
25,04	163,7	2,03
∞	171,0	—

$$\bar{k}_m = 2,07 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$T = 100^{\circ}\text{C}$

Tabelle I

Nr.	Gefäß	Cl_2O_7	P_{ef}^*	$k \cdot 10^4$
100	R_Q	1,8	1,95	1,42
91	„	2,3	2,5	1,37
92	„	4,4	4,6	1,59
93	„	5,0	5,3	1,56
90	„	7,5	7,7	1,62
71	„	8,0	8,2	1,69
73	„	15,8	16,4	1,78
75	„	16,5	16,9	1,77
79	„	38,2	38,8	2,00
78	„	38,9	39,6	2,07
81	„	75,1	77,9	2,16
80	„	79,2	81,2	2,10

* P_{ef} wurde in den Tabellen unter der Annahme berechnet, daß 1 mm Cl_2O_7 $4\frac{1}{2}$ mm O_2 oder $4\frac{1}{2}$ mm Cl_2 gleichkommen.

$T = 120^{\circ}\text{C}$

Tabelle II

Nr.	Gefäß	Cl_2O_7	O_2	P_{ef}	$k \cdot 10^3$
122	R_Q	2,1	—	2,4	1,18
120	„	3,4	—	3,9	1,37
119	„	3,7	—	4,1	1,41
117	„	13,4	—	14,1	1,85
118	„	14,1	—	14,7	1,85
126	$R_Q(O/V = 8,4)$	15,1	—	16,0	1,80
113	R_Q	25,0	—	26,2	2,1
114	„	25,2	—	27,3	2,0
127	$R_Q(O/V = 8,4)$	48,0	—	53,8	2,0
128	„	34,3	259	91,9	2,04
129	„	49,0	219	97,7	2,07

 $T = 110^{\circ}\text{C}$

Tabelle III

Nr.	Gefäß	Cl_2O_7	Zus. Gas	P_{ef}	$k \cdot 10^4$
115	R_Q	1,1	—	1,5	3,9
111	„	1,3	—	1,6	4,0
136	„	1,7	—	1,9	4,5
112	„	1,9	—	2,2	4,7
116	„	2,4	—	2,9	4,75
137	„	3,5	—	3,7	4,7
87	„	6,3	—	7,0	5,0
94	„	7,0	—	7,3	5,1
86	„	15,5	—	16,6	5,9
89	„	16,0	—	16,8	5,8
85	„	33,0	—	35,1	6,9
140	„	33,0	—	34,5	6,9
88	„	39,0	—	40,0	6,8
82	„	68,3	—	70,6	7,3
83	„	69,4	—	71,8	7,4
18	R_P	16,6	—	17,1	5,8
23	$R_Q(O/V = 8,4)$	17,3	—	17,9	5,5
25	„	24,0	—	25,0	6,0
134	R_Q	1,5	Cl_2 : 47,3	12,0	5,8
135	„	3,9	„ 50,0	15,0	5,9
130	„	34,3	„ 154,0	68,5	6,8
132	„	1,9	„ 265,0	60,4	7,2
133	„	2,7	„ 292,1	67,5	7,5
107	„	1,7	O_2 : 190,0	43,9	6,7
108	„	1,7	„ 198,2	45,8	7,0
100	„	49,3	„ 300,1	115,9	7,0
101	„	56,0	„ 335,0	130,4	6,8
102	„	44,4	„ 423,3	138,4	6,9

die reziproken k_p -Werte gegen die reziproken Drucke aufgetragen und die so erhaltenen Kurven in entsprechender Weise extrapoliert (siehe Abb. 1).

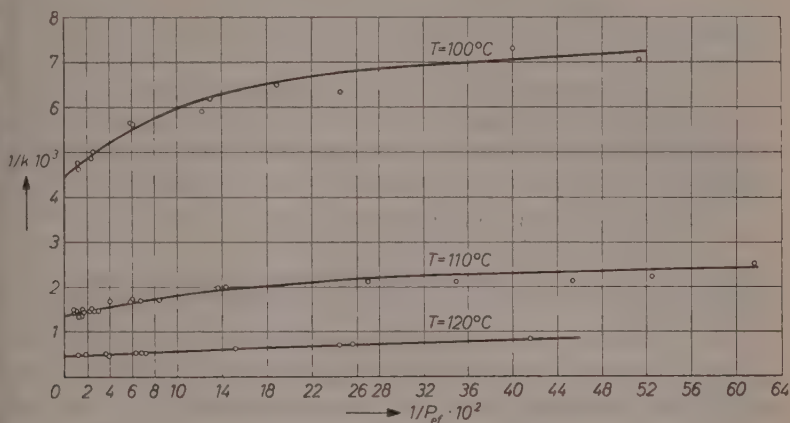


Abb. 1

Da sich, wie bereits im Abschnitt B erwähnt, die Konstanten schon bei relativ niederen Drucken, etwa 50 Torr, nur noch geringfügig änderten, so liefert die Extrapolation recht genaue Werte. Man erhält für:

$$\begin{aligned} 100^\circ\text{C}: k_\infty &= 2,25 \pm 0,1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \\ 110^\circ\text{C}: k_\infty &= 7,30 \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1} \\ 120^\circ\text{C}: k_\infty &= 21,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}. \end{aligned}$$

Der Temperaturkoeffizient berechnet sich aus diesen Werten zu 3,1 für 10°C Temperaturerhöhung und die Aktivierungsenergie zu $32,9 \pm 1,5$ Kcal. Die Geschwindigkeitskonstante für unendlich hohen Druck läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$k_\infty = 4,5 \cdot 10^{15} \cdot e^{-\frac{32,900}{RT}} \text{ sec}^{-1}.$$

D. Versuche mit Fluorzusatz

Um genauere Angaben über die Natur der primär beim Zerfall des Heptoxydes auftretenden Produkte machen zu können, wurde eine Reihe von Versuchen mit Zusatz wechselnder Mengen von Fluor durchgeführt. Fluor wurde deshalb ausgewählt, weil man zwei im

fraglichen Temperaturgebiet stabile Fluor, Chlor und Sauerstoff enthaltende Verbindungen kennt, das Chloryl- und das Perchlorylfluorid, $FCIO_2$ und $FCIO_3$. Vom ersteren weiß man, daß es sich in schneller Reaktion zwischen Fluor und Chlordioxyd bildet⁴, der Bildungsmechanismus des letzteren ist noch nicht mit Sicherheit bekannt⁵.

Bei den Versuchen wurden folgende Ergebnisse erhalten. In Gegenwart genügender Fluormengen wird der Reaktionsablauf des reinen Chlorheptoxydzerfalles weitgehend geändert. Die Gesamtdruckzunahme bis zum Ende der Reaktion, die bei fluorfreien Versuchen genau das $3\frac{1}{2}$ -fache der Heptoxydmenge ausmacht, ist bei Anwesenheit von Fluor sehr viel geringer. Sie entspricht etwa dem Heptoxyddruck oder ist sogar noch um ein Weniges geringer. Die Reaktionszeit nimmt ebenfalls ab, sie entspricht etwa $1\frac{1}{2}$ Halbwertszeiten der ungestörten Reaktion. Der Reaktionsverlauf entspricht auch nicht mehr dem einer Reaktion 1. Ordnung, die Geschwindigkeit ändert sich vielmehr über ein längeres Intervall nur wenig, um dann schnell auf Null abzusinken. Wesentlich ist, daß bei Versuchen mit gleichen Heptoxydmengen aber mit so verschiedenen Fluordrucken wie 20 und 400 Torr die angegebenen Daten praktisch ungeändert bleiben, d. h. also, Fluor und Heptoxyd gehen keine direkte Reaktion miteinander ein.

Um die Natur der Reaktionsprodukte, den Fluorverbrauch und die entwickelte Sauerstoffmenge zu bestimmen, wurde der Druck im Reaktionsgefäß nach Reaktionsende bei verschiedenen Temperaturen bis herab zu -183°C bestimmt. Dann wurden die Produkte bei verschiedenen Temperaturen fraktioniert und in mit fl. Luft gekühlten Fallen aufgefangen. Der Inhalt wurde durch Dampfdruckmessungen und chemische Analyse identifiziert.

Es zeigte sich, daß bei Gegenwart von Fluor nur noch wenige Prozent des Chlorheptoxydes in Sauerstoff und Chlor zerfallen. Von diesem Chlor werden etwa zwei Drittel zu Fluorchlorid (FCI) umgesetzt. Weitaus die größte Menge des Heptoxydes (90–95 %) finden sich als Chloryl- und Perchlorylfluorid wieder. Die Menge des Perchlorylfluorids ist um etwa 50 % größer als die des Chlorylfluorids.

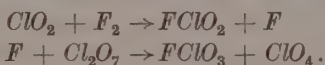
⁴ H. SCHMITZ und H. J. SCHUMACHER, Z. anorg. allg. Chemie **249** (1942) 238; P. J. AYMONINO, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, J. chem. Physics **22** (1954) 756; An. Asoc. Quim. Argent. **43** (1955) 26.

⁵ A. ENGELBRECHT und H. ATZWANGER, Mh. Chem. **83** (1952) 1087; J. SICRE und H. J. SCHUMACHER, Z. angew. Chem. **69** (1957) 266.

Aus diesen Ergebnissen kann mit großer Sicherheit geschlossen werden, daß das Heptoxyd primär in ClO_3 und ClO_4 zerfällt.



Vom ClO_3 wissen wir, daß es sich bei dieser Temperatur zum größeren Teil in Chlordioxyd und Sauerstoff und zum kleineren Teil in ClO_4 und Chlordioxyd umsetzt⁶. Das Chlordioxyd reagiert dann, bevor es weiter zerfällt, mit dem Fluor unter Bildung von Chlorylfluorid und einem Fluoratom⁷. Dieses Fluoratom kann möglicherweise mit Heptoxyd weiterreagieren, wobei dann ein Molekül Perchlorylfluorid entsteht.



Vom ClO_4 -Radikal wissen wir, daß es in Chlordioxyd und Sauerstoff zerfallen kann.



Das Chlordioxyd setzt sich dann wieder mit Fluor in der angegebenen Weise um. Nach diesem Schema wäre der schnellere Verbrauch des Heptoxydes verständlich, denn, wenn auch nicht alle, so wird doch ein großer Teil der gebildeten Fluoratome mit Chlorheptoxydmolekülen unter Bildung von Perchlorylfluorid weiterreagieren. Da bei diesem Reaktionsablauf im Maximum ebensoviel an Perchlorylfluorid wie an Chlorylfluorid entstehen kann, tatsächlich das erstere aber in erheblich größeren Mengen auftritt, so müssen noch andere Reaktionen zu seiner Bildung führen. Man könnte an eine direkte Reaktion zwischen dem ClO_4 -Radikal und Fluor denken oder an eine Reaktion zwischen bereits gebildetem Chlorylfluorid und ClO_4 , wobei ersteres zum Perchlorylfluorid aufoxydiert wird.



Diskussion der Ergebnisse

Aus den Versuchen folgt in eindeutiger Weise, daß der Zerfall des Heptoxydes in einer homogenen, monomolekularen Reaktion erfolgt und daß die Geschwindigkeitskonstante, nach einer Gleichung erster Ordnung berechnet, im untersuchten Gebiet mit sinkendem Druck abfällt.

Da die Konstanten innerhalb eines Versuches bis gegen Ende der Reaktion ihren ursprünglichen Wert beibehalten, ist zu folgern, daß

⁶ A. J. ARVIA, W. H. BASUALDO und H. J. SCHUMACHER, Z. anorg. allg. Chem. 286 (1956) 58.

⁷ P. A. AYMONINO, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, loc. cit.

die Summe der Reaktionsprodukte hinsichtlich der Aktivierung der entsprechenden Menge an Heptoxyd gleichkommt. Die Versuche mit verschiedenen Mengen von zugesetztem Chlor und Sauerstoff haben dies bestätigt und gezeigt, daß Chlor und Sauerstoff etwa die gleiche aktivierende Wirkung haben und daß man etwa die $4\frac{1}{2}$ -fache Menge benötigt, um den entsprechenden Effekt hervorzurufen wie das Chlorheptoxyd.

Die reziproken Werte der Konstanten gegen die reziproken Drucke aufgetragen ergeben keine Gerade, sondern eine gekrümmte Linie. Obwohl die Konstanten der mit kleinen Heptoxyddrucken durchgeführten Versuche ($Cl_2O_7 < 3$ Torr) wegen der in diesem Gebiet relativ geringen Meßgenauigkeit keine sehr exakten Werte mehr darstellen, so sieht man aus der Neigung der Kurve doch in klarer Weise, daß der Chlorheptoxydzerfall nicht durch die Theorie von HINSHELWOOD und LINDEMAN in exakter Weise dargestellt werden kann. Die Lebensdauer der aktiven Moleküle hängt ohne Zweifel von der Überschußenergie über die Zerfallsenergie ab, wie es die Theorie von RICE und RAMSPERGER erwarten läßt. Man kann dementsprechend aus dem Halbwertsdruck, d. h. dem Druck bei dem die Geschwindigkeitskonstante auf den halben Wert von k gesunken ist, auch nur einen Mittelwert für die Lebensdauer der aktiven Moleküle angeben. Da der Halbwertsdruck in der Größenordnung von 1 Torr liegt, errechnet sich dieser Mittelwert zu $\bar{\tau} \simeq 10^{-7}$ sec.

Die Messungen konnten aus experimentellen Gründen nicht genügend weit in das Gebiet kleiner Drucke ausgedehnt werden und reichen deswegen nicht aus, die Theorie von R. und R. einer quantitativen Prüfung zu unterziehen. Man kann aus dem gleichen Grunde auch nicht mit Exaktheit die Anzahl der Freiheitsgrade berechnen, die zur Aktivierung beitragen. Wie die folgende Näherungsrechnung zeigt, kann jedoch mit größter Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die maximal mögliche Anzahl der inneren Freiheitsgrade zu berücksichtigen ist. Als Näherungsmethode greifen wir auf die Theorie von H. und L. zurück. Hiernach besteht die Beziehung

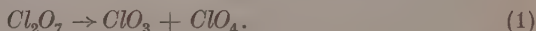
$$\gamma Wa = \frac{k_{\infty}}{\xi p_{1/2}^{\beta}}, \quad (I)$$

worin ξ der Stoßzahlfaktor, $p_{1/2}$ der Halbwertsdruck, $\beta = 1/RT$, γ der Desaktivierungsfaktor und Wa folgender Ausdruck ist:

$$Wa = e^{(-q/RT + f - 1)} \cdot (q/RT + f - 1)^{f-1} \cdot \frac{1}{(f-1)}.$$

Setzt man in Gl. (I) für γ seinen Maximalwert 1 ein, so enthält die Gleichung bis auf f , der Anzahl der inneren Freiheitsgrade, nur bekannte oder experimentell bestimmte Größen. Rechnet man mit einem Moleküldurchmesser von 7 Å für das Chlorheptoxydmolekül, so erhält man für f die Zahl 21, also den größtmöglichen Wert. Da man diese Zahl mit dem Desaktivierungsfaktor $\gamma = 1$ erhalten hat, kann sie mit großer Sicherheit als richtig angesehen werden.

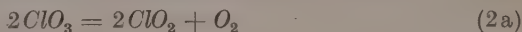
Für die kritische Zerfallsgeschwindigkeit erhält man hiermit einen Wert von $32,9 + 20 RT = 48,2$ Kcal. Sie dürfte mit der Bindungsfestigkeit der Bindung übereinstimmen, die beim Zerfall gesprengt wird. Man wird nicht fehlgehen, hierfür eine zentrale Cl—O Bindung anzunehmen. Der Wert 48,2 Kcal liegt etwas tiefer als der Mittelwert aller Cl—O-Bindungen im Molekül, der etwa 50 Kcal beträgt. Wir haben also als Primärprozeß die folgende Reaktion anzunehmen:



Bei Abwesenheit von Fluor setzen sich beide Radikale unter Zwischenbildung von Chlordioxyd weiter in Chlor und Sauerstoff um. Da diese Reaktionen zwar schnell aber doch nicht momentan erfolgen, beobachtet man bei den 100 °C-Versuchen, daß die erste Konstante in der Regel etwas zu tief liegt. Dieser Effekt macht sich bei den Versuchen bei höheren Temperaturen in geringerem Maße bemerkbar.

Bei Gegenwart von Fluor werden nahezu 95% des Heptoxydes in Chlorylfluorid und Perchlorylfluorid übergeführt. Da eine so starke Änderung des Fluordruckes wie die von 20 auf 400 Torr weder den Reaktionsablauf noch die Geschwindigkeit beeinflußt, kann geschlossen werden, daß Fluor nicht direkt mit dem Heptoxyd, sondern nur mit den Reaktionsprodukten reagiert.

Da man weiß, daß das ClO_3 wie auch das ClO_4 im wesentlichen unter Zwischenbildung von ClO_2 zerfallen, dürfte die Bildung des Chlorylfluorids durch dessen Reaktion mit Fluor erfolgen.



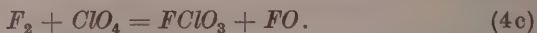
Für die Bildung des Perchlorylfluorids gibt es verschiedene Möglichkeiten, z. B.:



wodurch zusätzliches Heptoxyd verbraucht wird und, um den Überschuß des $FCIO_3$ über das $FCIO_2$ zu erklären, eine Reaktion des $FCIO_2$ mit ClO_4 .



Auch eine direkte Reaktion zwischen ClO_4 -Radikalen und Fluor ist für die $FCIO_3$ -Bildung als Möglichkeit in Betracht zu ziehen.



Durch diese Reaktionen wird es verständlich gemacht, daß sich in Gegenwart von Fluor fast das gesamte Heptoxyd in Chloryl- und Perchlorylfluorid umsetzt, und daß dementsprechend die Gesamtdruckänderung nur noch etwa dem ursprünglichen Druck an Heptoxyd entspricht. Da durch die als Zwischenprodukt auftretenden Fluoratome und möglicherweise auch durch die FO-Radikale weitere Heptoxydmoleküle zersetzt werden, ist ein stärkerer Heptoxydverbrauch und somit auch eine kürzere Reaktionszeit bedingt.

Zusammenfassung

1. Es wird der thermische Zerfall von gasförmigem Cl_2O_7 zwischen 100 und 120 °C bei Drucken zwischen 1,5 und 80 Torr in Gefäßen aus Pyrex und Quarz mit und ohne Zusatz von Sauerstoff, Chlor und Fluor untersucht.

2. Die Reaktion ist eine homogene, monomolekulare Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante ist im ganzen Gebiet druckabhängig. Der Halbwertsdruck liegt bei etwa 1 Torr. Der Temperaturkoeffizient beträgt 3,1. $k_0 = 4,5 \cdot 10^{15} \cdot 10^{-32,900/4,57 T} \text{ sec}^{-1}$. Chlor und Sauerstoff haben etwa die gleiche aktivierende Wirkung, sie ist um etwa den Faktor $4\frac{1}{2}$ geringer als die des reinen Heptoxydes.

3. Die Anzahl der zur Aktivierung beitragenden Freiheitsgrade beträgt 21, wobei der Desaktivierungsfaktor γ den Wert 1 hat. Die kritische Zerfallsenergie berechnet sich zu 48,2 Kcal.

4. Der Zerfall des Chlorheptoxydes erfolgt nach:



Bei Gegenwart von Fluor werden die primär gebildeten Produkte nahezu quantitativ zu Chloryl- und Perchlorylfluorid umgesetzt. Es wird eine Reaktionsfolge angegeben, die die Bildung dieser Produkte verständlich macht.

Das RAMAN-Spektrum der Dichlorphosphorsäure und ihres Phenylesters

Von

J. GOUBEAU und P. SCHULZ¹

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 14. 9. 57)

Inhaltsübersicht

Es werden die RAMAN-Spektren der Dichlorphosphorsäure, der Deuterodichlorphosphorsäure und des Phenylesters mitgeteilt und ausgedeutet. Starke Wasserstoffbrückenbindungen bedingen eine Resonanz zwischen der *PO*-Einfach- und Doppelbindung. Diese ist am stärksten bei der Dichlorphosphorsäure ausgeprägt. Bereits in den Deuteriumverbindungen ist sie geschwächt und im Ester nicht mehr zu beobachten.

Die leichte Zugänglichkeit von Dichlorphosphorsäure² gab uns die Möglichkeit, das Schwingungsspektrum dieser Verbindung zu untersuchen. Da eine Molekel mit niedriger Symmetrie vorliegt, so treten weder Entartungen noch Linienverbote auf. Deshalb konnten wir uns mit dem RAMAN-Spektrum begnügen, nachdem wir dort gute Aufnahmen erzielen konnten. Zur sicheren Ausdeutung der Ergebnisse wurden noch die Spektren der deuterierten Dichlorphosphorsäure und ihres Phenylesters aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten mit einer selbstgebauten RAMAN-Lampe mit zwei Quecksilberbrennern vom Typ Heraeus S 700 und einem Zeißschen Dreiprismenspektrographen auf Silbereosinplatten der Firma Perutz. Die aus mehreren Aufnahmen gemittelten Frequenzwerte sind in den Tabellen mit einigen ähnlich gebauten Molekülen zusammengestellt.

Das zum Vergleich herangezogene SO_2Cl_2 hat die Symmetrie C_{2v} . Diese wird in der Dichlorphosphorsäure, ebenso wie im Cl_2POF auf C_s

¹ PETER SCHULZ, Dissertation Universität Göttingen 1952.

² J. GOUBEAU und P. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chemie im Druck.

erniedrigt. Da die beiden Symmetrien keine Verbote und Entartungen aufweisen, so sind neun Gerüstschwingungen und drei innere Schwingungen der *OH*-Gruppe zu erwarten. Die Unterschiede beider Symmetrien äußern sich im RAMAN-Effekt nur in den Depolarisationsfaktoren. Da diese nicht gemessen wurden, erübrigt sich eine eingehende Diskussion der Symmetrieverhältnisse. Wie Tab. 1 zeigt, wurden bei der Dichlorphosphorsäure 12 Linien beobachtet, bei der Deuterverbindung, deren Spektrum mehr Untergrund zeigte, 10 Linien. Es

Tabelle 1. RAMAN-Spektren der beiden Dichlorphosphorsäuren und nahverwandter Verbindungen

	$Cl_2SO_2^3$	Cl_2POOH	Cl_2POOD	Cl_2POF^4	
A_1	214 (5) ——— 200 (8) ——— 197 (8) ——— 207 (3p)				δ_{PCl_2}
	280 (2) ——— 277 (4b) ——— 276 (5) ——— 254 (2dp)				
	365 (1) ——— 342 (6) ——— 339 (6) ——— 330 (1p)				
	388 (5) ——— ——— ——— ——— 372 (3dp)				
A_1	408 (10) ——— 401 (10b) ——— 392 (7) ——— 386 (5p)				
		501 (7)	—496 (8)		
A_1	560 (5) ——— 554 (9) ——— 547 (6) ——— 547 (10p)				$\nu_s PCl_2$
	576 (0) ——— 595 (4b) ——— 580 (3) ——— 620 (0dp)				$\nu_{as} PCl_2$
		718 (2)			γ_{OH}
		986 (3) ——— ? ——— 894 (1p)			ν_{PO}
			1055 (0)		δ_{OD}
A_1	1188 (3) ——— 1130 (2sb) ——— ——— ———				δ_{OH}
	1414 (1) ——— 1259 (4b) ——— 1269 (2) ——— 1331 (3p)				$\nu_{P=O}$
			2093 (0?)		ν_{OD}
		2819 (5b) ——— ——— ——— ———			ν_{OH}

darf demnach weitgehende Vollständigkeit des Spektrums angenommen werden. Eine Bestätigung dafür bedeutet auch die große Ähnlichkeit mit den beiden Vergleichsspektren, besonders mit Cl_2POF . Das Spektrum der Deuteriumverbindung unterscheidet sich nur geringfügig von dem der normalen Säure. Entsprechend dem Satz von RAYLEIGH sind bei Erhöhung der Masse und gleichbleibenden Kraftkonstanten erniedrigte oder höchstens gleiche Frequenzen zu erwarten. Dies trifft zu mit einer einzigen Ausnahme — $1259 \rightarrow 1269 \text{ cm}^{-1}$ —, die näher erläutert werden muß. Die Frequenzen mit den stärksten Änderungen: $2819 \rightarrow 2093$, $1130 \rightarrow 1055$ müssen ν_{OH} und δ_{OH} zugeordnet werden. Ob 718 cm^{-1} der dritten *OH*-Schwingung zugehört, läßt sich nicht entscheiden. Im Bereich zwischen 700 und 1000 cm^{-1} hatte das Cl_2POOD -Spektrum einen besonders starken Untergrund, so daß dort

vorhandene Linien der Beobachtung entzogen wurden. Die nächstliegende Zuordnung erfolgte im Anschluß an die beiden Vergleichsspektren. Die fünf niedrigsten Frequenzen werden den Deformationsschwingungen und die noch verbleibenden höheren Frequenzen den vier Valenzschwingungen zugeordnet. Dabei können mit großer Sicherheit die beiden Linien bei 550 und 600 cm^{-1} der symmetrischen und antisymmetrischen PCl_2 -Valenzschwingung zugeschrieben werden. Damit verbleiben für die beiden PO_2 -Schwingungen 986 und 1259 cm^{-1} , in leidlich guter Übereinstimmung mit den Werten des Cl_2POF . Bei den fünf Deformationsschwingungen zeigen vier nur eine sehr geringe Frequenzverschiebung, wie sie für diese sehr ähnlich gebauten Moleküle auch zu erwarten ist. Lediglich die in beiden Vergleichsspektren beobachtete Linie bei 388 bzw. 375 cm^{-1} konnte nicht aufgefunden werden. Dafür tritt in der Dichlorphosphorsäure eine neue Linie bei 500 cm^{-1} auf, die nicht als eine OH -Schwingung aufzufassen ist, sondern als Gerüstschwingung, da sie in der Deuteriumverbindung praktisch an derselben Stelle beobachtet wurde. Es müssen demnach für eine der Deformationsschwingungen sehr stark veränderte Kräfteverhältnisse angenommen werden. Eine Zuordnung der Deformationsschwingungen ist jedoch schwierig und erübrigt sich im Rahmen der weiteren Diskussion. Wahrscheinlich gehört die niedrigste zur δ_{PCl_2} -Schwingung.

Diskussion der Ergebnisse

Als wichtiges Ergebnis kann aus den Spektren herausgelesen werden, daß die Chlor-Phosphorbindungen in allen Molekülen recht ähnlich sind und daß P-Cl -Kraftkonstanten vorliegen, die denen beim Sulfurylchlorid und Phosphoroxychlorid ähnlich sind und einer Einfachbindung entsprechen. Dagegen muß aus den PO -Frequenzen herausgelesen werden, daß die PO -Bindungen sich zunächst deutlich von den SO -Bindungen unterscheiden, daß sie sich aber auch in den Phosphorverbindungen selbst unterscheiden und, was das merkwürdigste ist, daß sie sich auch in den beiden Dichlorphosphorsäuren unterscheiden, da 1259 sich auf 1269 cm^{-1} in der Deuteriumverbindung erhöht.

Den Schlüssel zu diesen Erscheinungen geben die OH -Schwingungen. Diese wurden in Phosphorsäuren bisher nur selten beobachtet.

³ R. VOGEL-HÜGLER, Acta phys. austr. 1 (1948) 329.

⁴ M. L. DELWAULLE und F. FRANCOIS, Compt. rend. 222 (1945) 550, 1173; J. Physique Radium (VIII) 17 (1946) 15, 53.

Lediglich DAASCH und SMITH geben für organisch substituierte Phosphorsäuren einen Wert von 2550 bis 2750 cm^{-1} an⁵, einen merkwürdig niedrigen Wert, der mit starken, weitgehend symmetrischen Wasserstoffbrücken erklärt werden kann. Auch der von uns gemessene Wert 2819 liegt ähnlich tief. Als weitere Besonderheit im RAMAN-Effekt ist auf die für eine OH-Bande große Schärfe der Linie hinzuweisen. Diese spricht für das Vorhandensein von einheitlichen Wasserstoffbrücken und die nächstliegende Annahme ist eine Dimerisierung, wie sie bei den Carbonsäuren vorliegt:



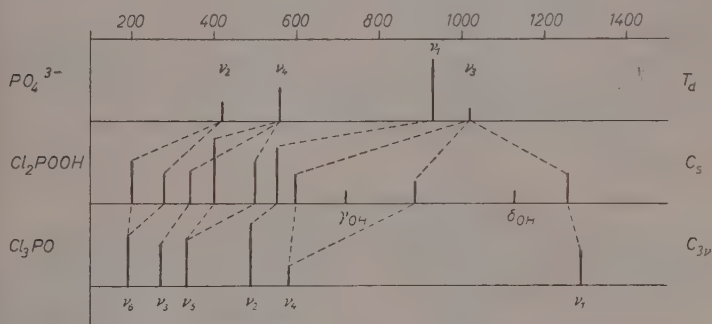
Dieser zwischenmolekularen Assoziation ist gegenüber einer innermolekularen der Vorzug zu geben und findet in der hohen Viskosität der Dichlorphosphorsäure eine gewisse Bestätigung. Wie bei den organischen Säuren wird durch die Wasserstoffbrücke der Resonanzausgleich zwischen $P-O$ -Einfach- und $P=O$ -Doppelbindung begünstigt. Daß derartige Bindungsunterschiede bei Phosphorsauerstoffbindungen vorliegen, ist mit Sicherheit nachgewiesen und auch im vorliegenden Fall lassen sich damit alle Unterschiede in den Spektren erklären. Ein derartiger Resonanzausgleich hat zur Folge, daß die Schwingungsfrequenz der PO -Einfachbindung, die ungefähr bei 900 liegt, ansteigt und die der $P=O$ -Doppelbindung bei 1300 absinkt. Dieser Effekt tritt sehr stark beim Übergang $\text{Cl}_2\text{POF} \rightarrow \text{Cl}_2\text{POOH}$ auf 894 \rightarrow 986, 1331 \rightarrow 1259 und darf als Beweis für das Vorhandensein einer solchen Resonanz angesehen werden. Wird nun das Proton in der Wasserstoffbrücke durch ein Deuteron ersetzt, so bedeutet dies eine Schwächung der Wasserstoffbrücke und damit eine Verringerung der Resonanz und so ist die merkwürdige Erhöhung der Frequenz 1259 \rightarrow 1269 cm^{-1} zu erklären. Leider wurde die PO -Einfachschwingung nicht beobachtet, die bei 950 bis 970 cm^{-1} zu erwarten ist. Diese Wasserstoffbrücke muß aber auch die Deformationsschwingung der PO_2 -Gruppe beeinflussen. Es ist eine Frequenzerhöhung zu erwarten, da die Wasserstoffbrücke die Schwingung der beiden Sauerstoffatome zueinander erschwert. So erklärt sich die starke Erhöhung der Deformationsschwingung von 372 in Cl_2POF auf 500 cm^{-1} in Cl_2POOH . Durch die Wasserstoffbrücken müssen auch die OH-Schwingungen beeinflußt werden. ν_{OH} und ν_{OD} zeigen sehr niedrige Frequenzen. Die Frequenz-

⁵ W. L. DAASCH und D. C. SMITH, *Analytic. Chem.* **23** (1951) 853.

abnahme entspricht nicht ganz den theoretischen Erwartungen. Der gefundene, höhere Frequenzwert für ν_{OD} läßt sich mit der schwächeren Wasserstoffbrücke in der Deuteriumverbindung verstehen. Bei den δ_{OH} -Schwingungen sind dagegen Frequenzerhöhungen naheliegend. Ein Vergleich mit den an gasförmiger Dimethylborsäure⁶ erhaltenen Werten bestätigt diese Annahme (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. OH-Schwingungen

	ν_{OH}	δ_{OH}	τ_{OH}
$(CH_3)_2BOH$	3675	955	586
$(CH_3)_2BOD$	2710	752	460
Cl_2POOH	2819	1130	718
Cl_2POOD	2093	1055	?


Abb. 1. Übergang $PO_4^{3-} \rightarrow Cl_2POOH \rightarrow Cl_3PO$

Damit wird auch die Erklärung von 718 cm^{-1} als dritte OH-Schwingung wahrscheinlicher.

Eine vereinfachte Berechnung der PO-Kraftkonstanten aus den PO-Valenzschwingungen ergab $k_{POI} = 6,2$ und $k_{POII} = 9,1\text{ m dyn/\AA}$ gegenüber den Werten für eine Einfachbindung von 4,0 und für eine Doppelbindung von 10,0 (im $POCl_3$). Daraus ergeben sich Bindungsordnungen von ungefähr 1,25 und 1,75. In der Deuteriumverbindung ändern sich die Bindungsordnungen in Richtung der Normalwerte. Als weitere Stütze für die getroffene Zuordnung des Spektrums und seiner Ausdeutung ist in Abb. 1 der spektrale Übergang $Cl_3PO \rightarrow Cl_2POOH \rightarrow PO_4^{3-}$ dargestellt, der keiner besonderen Erläuterung bedarf.

⁶ D. ULMSCHNEIDER und J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. Neue Folge 14 (1958) 56.

Sind diese Überlegungen richtig, so muß in den Estern der Dichlorphosphorsäure, in denen keine Wasserstoffbrückenbindung vorliegt, diese Wirkung aufgehoben werden. Aus diesen Gründen wurde das RAMAN-Spektrum des Phenylesters aufgenommen, das in Tab. 3 mit dem Spektrum der freien Säure und dem von Phenol und Anisol zusammengestellt wurde. Die beiden aromatischen Verbindungen sind aufgenommen, um im Phenylester die inneren Schwingungen dieser Gruppierung zu erkennen. Dies ist im Bereich über 600 cm^{-1} sehr gut möglich; dagegen sind im Bereich der Deformationsschwingungen der

Tabelle 3. RAMAN-Spektrum des Dichlorphosphorsäurephenylesters und einiger verwandter Verbindungen

Cl_2POOH	$\text{Cl}_2\text{POOC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	HOC_6H_5
	187 (4)		
200 (8)	199 (7)	208 (4)	
277 (4b)	240 (3b)	260 (4)	240 (8b)
	310 (2)		
342 (6)	336 (3)		
	371 (2)		
401 (10b)	410 (1)		
	436 (2)	442 (5)	
	463 (3)		
501 (7)	486 (1)	504 (1)	507 (1/2)
554 (9)	521 (2b)	529 (2)	532 (5)
595 (4b)	563 (2b)		
	616 (3)	612 (4)	617 (8)
718 (2)	744 (3)	755 (2)	756 (2)
	766 (2)	783 (10)	812 (8)
		816 (1)	829 (3b)
ν_{P-O} 986 (3)	953 (2b)		
	1008 (10)	991 (12)	1010 (10)
	1023 (3)	1020 (4)	1026 (7)
		1072 (0)	1077 (1)
1130 (2sb)	1158 (4)	1150 (2)	1152 (3)
	1184 (3)	1177 (5)	1167 (4)
		1244 (5)	1250 (2b)
$\nu_{P=O}$ 1259 (4b)	1299 (2b)	1299 (5)	
	1462 (0)	1452 (4)	1466 (0)
	1590 (2)	1587 (3)	1595 (6)
		1603 (6)	1604 (6)
2819 (5b)		2836 (5)	
		2942 (4)	
		3007 (2)	3047 (5b)
	3076 (7)	3069 (9)	3063 (8b)

Vielzahl der Linien wegen die Zusammenhänge nur schwer zu erkennen, so daß kein Versuch gemacht wurde, die Zusammengehörigkeit zu deuten. Für die inneren Schwingungen der Cl_2PO_2 -Gruppe ist nur zu sagen, daß sie infolge der Einführung der Phenylgruppe nach niederen Frequenzen verschoben sein müssen. Dabei werden die Frequenzen der PCl_2 -Schwingungen weniger erniedrigt als die Frequenzen der PO_2 -Schwingungen. Dagegen läßt sich die interessierende Frage mit Hilfe der PO -Valenzschwingungen klären.

Aus der Gegenüberstellung der Spektren lassen sich die beiden PO -Schwingungen ziemlich einwandfrei den Frequenzen 953 und 1299 cm^{-1} zuordnen. Lediglich die Linie 1299 im Anisol könnte gegen diese Zuordnung sprechen. Bei dieser Linie handelt es sich aber um eine innere Schwingung der CH_3 -Gruppe, ähnlich 1452, 2836 und 2942 cm^{-1} . Auch diese beiden Frequenzen bestätigen die Befunde an den Spektren der freien Säure und sie nähern sich den Schwingungen des Cl_2POF . Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Schwingung der PO -Einfachbindung stark koppelt mit der $O-C_6H_5$ -Schwingung bei 766 cm^{-1} und deshalb nach höheren Frequenzen verschoben ist.

Experimentelles

Der Phenylester der Dichlorphosphorsäure wurde nach G. JACOBSEN⁷ aus $OPCl_3$ und Phenol dargestellt und durch Fraktionieren gereinigt. FP. — 1° ; Kp. 248°

$Cl_2PO_2C_6H_5$: Ber. 14,70 P; 33,61 Cl.

Gef. 14,68 P; 33,60 Cl.

Für die apparative Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

⁷ G. JACOBSEN, Chem. Ber. 8 (1875) 1521; H. R. GAWRATH, Monsanto Chem. Co. AP. 2750399, 12. 6. 56.

Das Infrarot-Spektrum der Dimethylborsäure

Von

D. ULMSCHNEIDER¹ und J. GOUBEAU

(Eingegangen am 30. 8. 57)

Es wurde das Infrarot-Spektrum der gasförmigen Dimethylborsäure und Mono-Deuterodimethylborsäure im Bereich von $300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen und eine Zuordnung zu den Molekülschwingungen vorgenommen. Die Bindekraft Bor-Sauerstoff wird diskutiert.

Nachdem wir vor kurzem einen neuen, bequemen Weg zur Darstellung der Dimethylborsäure gefunden hatten², untersuchten wir das Infrarot-Spektrum dieser Substanz vor allem zum Studium der $B\text{--}O$ -Bindung. Diese Verbindung bietet am ehesten die Möglichkeit zur Ausbildung einer koordinativen Doppelbindung zwischen Bor und Sauerstoff, wie sie im Dimethylaminoborin nachgewiesen wurde³, da der gesamte Elektronenzug des Bors sich auf die eine OH -Gruppe konzentriert. Um eine sichere Ausdeutung der Spektren zu erhalten, erwies es sich als notwendig, auch das Spektrum der deuterierten Dimethylborsäure $(CH_3)_2BOD$ aufzunehmen. Beide Substanzen wurden gasförmig mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer M 21 im $CsBr$ - und $NaCl$ -Bereich von ~ 280 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Für die Gruppierung der schweren Atome C_2BO kann eine ebene Anordnung der Symmetrie C_{2v} angenommen werden mit sechs Schwingungen — drei ($\nu_1\text{--}\nu_3$) in A_1 (totalsymmetrisch), zwei (ν_4, ν_5) in B_1 (symmetrisch zur Molekülebene) und eine (ν_6) in B_2 (asymmetrisch zur Molekülebene). Eine Erniedrigung dieser Symmetrie auf C_s verursachen die Wasserstoffatome.

Nur im Falle von ungehinderter Rotation der OH - und CH_3 -Gruppen bleibt die Symmetrie C_{2v} erhalten. Da bei beiden Symmetrien

¹ D. ULMSCHNEIDER, Dissert. Techn. Hochschule Stuttgart 1955.

² Vgl. D. ULMSCHNEIDER und J. GOUBEAU, Chem. Ber., im Druck.

³ H. J. BECHER und J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **268** (1952) 133.

keine Entartungen und Linienverbote eintreten, so wirkt sich der Unterschied lediglich in der Feinstruktur der Ultrarotbanden aus und kann deshalb für die Diskussion vernachlässigt werden.

Neben den Gerüstschwingungen sind noch die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen (18) und der OH -Gruppe (3) zu erwarten. Das sind: symmetrische (2) und antisymmetrische (4) CH -Valenzschwingungen, symmetrische (2) und asymmetrische (4) CH -Deformations-

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen der Dimethylborsäure und ihre Zuordnung

	$(\text{CH}_3)_2\text{BOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{BOD}$
ν_3	353 <i>s</i>	353 <i>s</i>
ν_5	392, 410 <i>mst</i>	374, 389 <i>mst</i>
γ_{OD}		460 <i>st</i>
γ_{OH}	586 <i>st</i>	[586 <i>s</i>]
ν_2	718, 738 <i>mst</i>	690, 700 <i>mst</i>
δ_{OD}		752, 768 <i>st</i>
$2\gamma_{\text{OD}}$		910 <i>s</i>
$\delta_{\text{OH}} + \rho_{\text{CH}_3}$	955, 969 <i>sst</i>	943, 960 <i>mst</i>
$2\gamma_{\text{OH}}$	1164 <i>s</i>	1162, 1172, 1183 <i>sst</i>
$\nu_4, \nu_4^{10}\text{B}$	1204, 1212, 1221 <i>sst</i>	1200, 1210 <i>s</i>
ν_1	1276 <i>s</i>	1275 <i>s</i>
δ_{CH_3}	1336 <i>sst</i>	1333 <i>sst</i>
δ_{CH_3}	1445 <i>mst</i>	1440 <i>mst</i>
	1525 <i>s</i>	1515 <i>s</i>
	1667 <i>s</i>	
	2045 <i>s</i>	2030 <i>s</i>
ν_{OD}		2710 <i>st</i>
$\nu_{\text{CH}_3} \text{ symm.} + \nu_{\text{CH}_3} \text{ asym.}$	2960 <i>st</i>	2965 <i>st</i>
ν_{OH}	3675 <i>st</i>	[3680] <i>s</i>

schwingungen, CH_3 -Rocking (4) und CH_3 -Torsionsschwingungen (2). Sämtliche CH -Schwingungen sind nicht zu erwarten, da bei Molekeln mit mehreren CH_3 -Gruppen immer zufällige Entartungen eintreten. Sehr häufig wird von jeder Schwingungsart nur eine Frequenz beobachtet, Torsionsschwingungen sind normalerweise überhaupt nicht beobachtbar. Weiterhin tritt auf eine OH -Valenzschwingung, eine OH -Deformationsschwingung in der Ebene, eine aus der Ebene. Die drei letzten müssen beim Übergang von der leichten zur schweren Dimethylborsäure starke Isotopie-Effekte aufweisen.

In Tab. 1 ist eine Zuordnung der beobachteten Frequenzen entsprechend diesen Erwartungen vorgenommen. Dabei wurden die

Ergebnisse an $(CH_3)_2BF$ und $(CH_3)_2BNH_2$ ⁴ zum Vergleich herangezogen, die in Tab. 2 den neuen Ergebnissen gegenübergestellt sind.

Mit Ausnahme von ν_1 , der Schwingung, bei der die $B-X$ -Feder am stärksten beansprucht wird, liegen bei allen drei Substanzen die Frequenzen analoger Schwingungen sehr ähnlich. Da jedoch alle anderen Banden in dem für die $B-O$ -Schwingung in Frage kommenden Spektralbereich von 1100 bis 1400 cm^{-1} sich völlig zwanglos anderen Schwingungen der Molekel zuordnen lassen, so mußte die einzige nicht zuzuordnende Linie 1276 cm^{-1} dieser Schwingung zugeordnet werden. Da bei dieser Schwingung fast ausschließlich das Boratom sich bewegt, so ist es verständlich, daß diese Schwingung auf den Ersatz H durch D in ihrer Frequenz nicht anspricht, im Gegensatz zur ν_2 , ν_4 und ν_1 , bei

Tabelle 2. Gerüstschwingungen verschiedener Dimethylborinderivate

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
$(CH_3)_2 BF$	1460	715	351	1142	407	—
$(CH_3)_2 BOH$	1276	718	353	1204	392	—
$(CH_3)_2 BNH_2$	1447	705	318	1185	366	517

denen die OH - bzw. OD -Gruppe mitschwingt. Dies kann als eine gewisse Bestätigung für die getroffene Zuordnung angesehen werden. ν_6 , das zwischen 500 und 600 cm^{-1} zu erwarten ist, konnte nicht aufgefunden werden.

Sicher waren die drei inneren Schwingungen der OH -Gruppe mit Hilfe des Isotopie-Effektes zu identifizieren (Werte für OD in Klammern: ν_{OH} 3675 (2710), δ_{OH} 955 (752) und γ_{OH} 586 (460). Die Intensitäten bestätigen die Zusammengehörigkeit. In der deuterierten Säure sind noch die Linien der normalen Säure schwach enthalten, wahrscheinlich durch Isotopenaustausch mit der Wasserhaut des Küvetten-glasses und des Kristallmaterials. Neben den Grundschnwingungen der OH -Gruppe wurde in beiden Spektren weiterhin der erste Oberton von γ_{OH} (1164 bzw. 910) beobachtet. Mit der sicheren Zuordnung der drei inneren Schwingungen der OH -Gruppe stellen die Schwingungsspektren der Methylborsäure einen Beitrag dar zu der sonst immer noch umstrittenen Frequenzlage der OH -Schwingungen in Hydroxyl-haltigen Substanzen. Vielleicht ergeben sich daraus auch Anhaltspunkte für die Ausdeutung anderer Spektren. So stimmen z. B. die OH - bzw.

⁴ H. J. BECHER und J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **268** (1952) 133.

OD-Valenzschwingungen der Dimethylborsäuren mit denen des gasförmigen Methylalkohols genau überein. Aus den Bandenkonturen der *OH*-Deformationsschwingungen lassen sich Rückschlüsse auf die Lage des Wasserstoffatoms der *OH*-Gruppe ziehen, das entweder in der Ebene C_2BO liegen kann, oder auf der Ebene senkrecht zur Molekülebene durch die Winkelhalbierende von BC_2 . Die Bande δ_{OH} 955, 969 bzw. 752, 768 ist nach BADGER⁵ vom *B*-Typ, während die Bande 586 bzw. 460 cm^{-1} vom *C*-Typ ist. Im ersten Fall schwingt das Dipolmoment hauptsächlich parallel zur Achse des größten Trägheitsmomentes, im anderen Fall parallel zur Achse des mittleren Trägheitsmomentes. Dies trifft zu, wenn dieses *H*-Atom in der Ebene der Gerüstatome liegt. Ähnliche Befunde ergeben sich bei der Borsäure⁶ und beim Borsäuremethylester⁷.

Die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen besitzen die üblichen Frequenzen. Wegen der geringen Dispersion wurden die symmetrische und antisymmetrische *CH*-Valenzschwingung nicht mehr getrennt beobachtet. Lediglich zur Rocking-Schwingung der Dimethylborsäure ist zu bemerken, daß sie zufällig entartet mit der δ_{OH} -Schwingung. Dementsprechend ist die Intensität dieser Linie auffallend stark gegenüber der Deuterium-Verbindung. Sie ergibt sich als Summe der Linien 752, 768 und 943, 960 cm^{-1} bei der deuterierten Säure.

Damit sind sämtliche Linien des Spektrums zugeordnet mit Ausnahme einiger schwacher Linien zwischen 1500 und 2400 cm^{-1} , bei denen es sich aber nur um Kombinations- bzw. Obertöne handeln kann.

Aus der Zusammenstellung der Tab. 2 — besonders aus ν_1 — ergibt sich, daß die Dimethylborsäure keine Zwischenstellung zwischen $(CH_3)_2BF$ und $(CH_3)_2BNH_2$ einnimmt. Die Kraftkonstanten k_{KF} (7,2) und k_{BN} (7,0) liegen eindeutig höher als die Kraftkonstante k_{BO} , die sich aus den vorliegenden Messungen mit einer überschlägigen Berechnung zu $k_{BO} = 5,4 \text{ mdyn/\AA}$ ergibt, einem Wert, der dem der Borsäure (5,8) und des Boroxolringes (5,3) ähnlich ist. Während bei $B(OH)_3$ und BF_3 infolge der Mesomerie keine höhere Bindungsordnung als 1,3 möglich ist, wäre dies bei den Dimethylverbindungen theoretisch möglich, da die Methylgruppen an einer Resonanz nicht teilnehmen können, so daß ein freies Elektronenpaar des *X*-Atoms für eine

⁵ R. M. BADGER und L. R. ZUMWALT, J. chem. Physics 6 (1938) 711.

⁶ W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. 88 (1934) 150.

⁷ H. J. BECHER, Z. physik. Chem. Neue Folge 2 (1954) 276.

koordinative Doppelbindung beansprucht werden kann. Bei der Stickstoffverbindung ist dies der Fall, wie frühere Untersuchungen lehrten⁴. Bei der Sauerstoffverbindung und der Fluorverbindung ist dies nicht mehr der Fall. In beiden Fällen resultiert lediglich eine Bindungsordnung von $\sim 1,3$ – $1,4$. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß zwischen Bor und Sauerstoff und Bor und Fluor kaum eine höhere Bindungsordnung als die hier beobachtete möglich ist. Für k_{BF} ergibt sich dies auch aus dem Bandenspektrum von BF mit $k_{BF} = 7,7$ mdyn/Å⁸. Beim Bandenspektrum des BO dagegen wurde ein Wert über 10 mdyn/Å erhalten, woraus geschlossen werden kann, daß zwischen Bor und Sauerstoff unter den extremen Bedingungen der Anregung von Bandenspektren eine $B-O$ -Doppelbindung möglich ist. Dies berechtigt zu der Annahme, daß Bor-Sauerstoffverbindungen bei höherer Temperatur möglicherweise koordinative Doppelbindungen besitzen können.

Als Grund für das Ausbleiben von koordinativen Doppelbindungen zwischen Bor und Sauerstoff und Bor und Fluor muß wohl die starke Polarität dieser Bindungen angenommen werden⁹. Mit zunehmendem Unterschied der Elektronegativitäten der beiden Bindungspartner wird es immer schwieriger, auch ein Elektronenpaar des stark elektronegativen Bindungspartners als π -Elektronenpaar zur Ausbildung einer koordinativen Doppelbindung mit dem Bor zu beanspruchen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und der Research-Foundation für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

⁸ M. CHRETIEN, *Helv. physica Acta* **18** (1950) 259.

⁹ J. GOUBEAU, *Angew. Chem.* **69** (1957) 77.

Das Schwingungsspektrum von $BF_3 \cdot NH_3$

Von

J. GOUBEAU und H. MITSCHELEN¹

(Eingegangen am 4. 9. 57)

Inhaltsübersicht

Von $BF_3 \cdot NH_3$ wurde im festen Zustand das Infrarotspektrum zwischen 300 und 4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Ergebnisse wurden ergänzt durch RAMAN-Aufnahmen der festen Substanz und der wäßrigen Lösung. Das beobachtete Spektrum wird den Schwingungen zugeordnet und die Bindungsverhältnisse diskutiert.

Im Zusammenhang mit den beim Übergang $BF_3 \rightarrow BF_4^-$ beobachteten starken Änderungen der $B-F$ -Kraftkonstanten erschien es wünschenswert, auch andere Anlagerungsprodukte des Bortrifluorids spektroskopisch zu untersuchen, um die Bindungsverhältnisse zu studieren. Um möglichst übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, wählten wir als sehr einfaches Beispiel das Anlagerungsprodukt des Ammoniaks $BF_3 \cdot NH_3$.

Die Infrarot-Spektren wurden im festen Zustand in KBr verpreßt mit einem Perkin-Elmer 21 im $NaCl$ - und $CsBr$ -Bereich erhalten. Die RAMAN-Aufnahmen des festen Zustandes wurden teilweise mit einem selbstregistrierenden RAMAN-Quantometer erzielt, zum Teil photographisch mit einem Zeißschen Dreiprismen-Spektrographen ebenso wie die Aufnahmen der wäßrigen Lösung. Die in Tab. 1 angegebenen Werte sind jeweils aus mehreren Aufnahmen gemittelt. Die RAMAN-Spektren waren, abgesehen von der einzigen starken Linie bei 735 cm^{-1} , schwach und enthielten außer den angegebenen Linien auch Andeutungen von schwachen Linien, die jedoch nicht in die Tabelle aufgenommen wurden. Es gelang z. B. nicht mit Sicherheit, die Lage der NH -Frequenzen bei 3000 cm^{-1} zu ermitteln.

¹ HELGA MITSCHELEN, Zulassungsarbeit für das Staatsexamen des höheren Lehramtes 1957, Stuttgart.

Da zahlreiche Untersuchungen von BF_3 -Anlagerungsverbindungen² ergeben haben, daß die ebene Anordnung des BF_3 in eine tetraedrische Anordnung übergeht, wobei das angelagerte Atom, in unserem Falle der Stickstoff, die vierte Koordinationsstelle besetzt, so kann der Ausdeutung des Spektrums ein BF_3N -Tetraeder der Symmetrie C_{3v} zugrunde gelegt werden. Dafür sind 6 Gerüstschwingungen, 3 symmetrische ($\nu_1 - \nu_3$) in A_1 und 3 asymmetrische ($\nu_4 - \nu_6$) in E zu erwarten. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß diejenigen Schwingungen, bei denen das Boratom stark beteiligt ist, infolge der beiden Borisotopen ^{11}B und ^{10}B (80:20) aufspalten. Neben diesen Gerüstschwingungen treten noch innere Schwingungen der NH_3 -Gruppe auf: 2 Valenzschwingungen (symm. $\nu_s NH$, asymm. $\nu_{as} NH$), Deformationsschwingungen (symm. $\delta_s NH$ und asymm. $\delta_{as} NH$), eine Pendelschwingung (ρNH) und eine Torsionsschwingung (τNH). Alle diese Schwingungen sind IR- und RAMAN-aktiv mit Ausnahme der Torsionsschwingung, die der in beiden Spektren inaktiven Klasse A_2 angehört.

Tabelle 1. Schwingungsspektren von $BF_3 \cdot NH_3$

Infrarot (fest).		RAMAN-Effekt	
		fest	wäßrige Lösung ³
ν_6	[304 (m)] } 330 (st) }	335 (2)	322 (2)
ν_3		450 (4)	
ν_5	510 (st)	500 (2)	503 (3)
ν_2	735 (s)	735 (8)	740 (5)
ρNH_3	860 (m)		
$\nu_1^{11}B$	982 (st)		
$\nu_1^{10}B$	1028 (m, sch) }	1030 (3 sb)	1010 (3)
$\nu_4^{11}B$	1144 (st)		
$\nu_4^{10}B$	1210 (m, sch) }	1136 (2)	
$\delta_s NH$	1420 (st) }		
	1440 (st) }		1387 (3)
$\delta_{as} NH$	1596 (m)		1605 (3)
$2 \cdot \rho NH_3$	1735 (s)		
	2917 (s)		
	3170 (s)		
ν_s	3285 (s, sch)		
ν_{as}	3340 (st)		

² Vgl. u. a. J. L. HOARD, S. GELLER und W. M. CASHIN, Acta Crystallogr. [Copenhagen] 4 (1951) 396.

³ Diese Aufnahmen sind der Dr.-Arbeit ILSE D. MEYER, Universität Göttingen, 1951, entnommen.

In Tab. 1 ist die Zuordnung auf dieser Grundlage vorgenommen. Die Zahl und auch die Lage der beobachteten Frequenzen entspricht weitgehend diesen Erwartungen. Merkwürdigerweise konnten im IR nur zwei der drei Gerüstdeformationsschwingungen — die beiden asymmetrischen — vermessen werden, während die dritte im RAMAN-Spektrum der festen Substanz deutlich auftritt. Dagegen liegt in der Lösung höchstens die Andeutung einer Linie bei 390 cm^{-1} vor. 735 cm^{-1} die stärkste RAMAN-Linie, im IR nur ganz schwach, ist sicher die Pulsationsschwingung. Bei der Zuordnung zu den beiden höheren Gerüstfrequenzen mußte auch 860 cm^{-1} diskutiert werden. Für die vorgeschlagene Zuordnung 982 und 1144 cm^{-1} war maßgeblich die Aufspaltung der beiden Linien, die als Isotopieeffekt gedeutet werden kann. Auch die im RAMAN-Effekt beobachteten Intensitäten sprechen für diese Zuordnung, da für ν_1 als symmetrische Schwingung die stärkste RAMAN-Linie in dieser Gegend in Frage kommt. Demnach muß 860 als ρNH_3 aufgefaßt werden. Die fehlende Aufspaltung und die äußerst geringe Intensität in beiden RAMAN-Spektren bestätigen diese Annahme. Damit liegt diese Schwingung nur wenig höher als in zahlreichen Amminkomplexen, z. B. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ 762 , $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 830 cm^{-1} ⁴. Auch die übrigen Schwingungen des angelagerten NH_3 decken sich mit den analogen Schwingungen in Amminkomplexen. Nicht ganz verständlich ist die Aufspaltung von $\delta_s NH_3$. Sie könnte durch den kristallinen Zustand bedingt sein. Damit sind nahezu alle beobachteten Linien zwanglos zugeordnet. 1735 läßt sich als Oberton 2×860 , 3170 als 2×1596 , deuten. Damit bleibt noch ungeklärt die schwache Adsorption bei 2917 cm^{-1} . Da auch in den RAMAN-Spektren, vor allem in der wäßrigen Lösung, äußerst schwache Linien zwischen 2900 und 3000 cm^{-1} auftreten, so ist diese Linie vielleicht auf hydrolytische Zersetzungsprodukte zurückzuführen.

Bereits die Frequenz der Pulsationsschwingungen BF_3 (888), BF_4^- (769) und BF_3NH_3 (735 cm^{-1}) zeigt, daß die Kraftkonstanten k_{BF} in der letzteren Substanz in der Größenordnung des BF_4^- -Ions liegen. Dies bedeutet, daß auch bei der Anlagerung von Ammoniak an BF_3 diese Kraftkonstante auf den Wert einer Einfachbindung absinkt⁵, ähnlich wie im BF_4^- -Ion und im Gegensatz zum Übergang

⁴ S. MIZUSHIMA und J. FUJITA, J. chem. Physics **23** (1955) 1368.

⁵ J. GOUBEAU, W. BUES und F. W. KAMPMANN, Z. anorg. allg. Chem. **288** (1956) 123.

$B(CH_3)_3 \rightarrow B(CH_3)_3NH_3$, bei dem keine nennenswerte Änderung der Kraftkonstante k_{BC} auftritt⁶.

Von besonderem Interesse im Hinblick auf die katalytische Wirkung des Bortrifluorids sind die Änderungen im Schwingungsspektrum des Ammoniaks bei der Anlagerung. Es ergibt sich eindeutig gegenüber gasförmigem NH_3 eine Erniedrigung der NH -Valenzschwingungen: NH_3 3337 und 3415, $BF_3 \cdot NH_3$ 3285 und 3340 cm^{-1} . Dies bedeutet eine Erniedrigung der Kraftkonstante k_{NH} bei der Anlagerung, eine Lockerung der NH -Bindungen. Diese Lockerung äußert sich in der sauren Reaktion einer wäßrigen $BF_3 \cdot NH_3$ -Lösung (p_H 3,3 für eine $n/10$ -Lösung) und in einer Dissoziation in flüssigem Ammoniak, die vergleichbar ist mit der Dissoziation der Essigsäure in Wasser⁷. Auch die lebhafte Reaktion von $BF_3 \cdot NH_3$ mit Alkalimetallen⁸ ist auf diese Lockerung der NH -Bindungen durch das BF_3 zurückzuführen. Vergleicht man allerdings die durch BF_3 bedingte Lockerung mit der durch $B(CH_3)_3$, $AlCl_3$ und H^+ verursachten, so ist der geringe Wert dieser Erniedrigung überraschend. Wie weit dabei die im festen $BF_3 \cdot NH_3$ vorhandenen Wasserstoffbrücken $N-H \dots F$ ⁹ eine Rolle spielen, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Experimentelles

BF_3NH_3 wurde durch Einleiten von NH_3 in eine ätherische BF_3 -Lösung unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit dargestellt. Einzelne Proben wurden noch aus Wasser umkristallisiert, ohne daß eine Änderung in den Spektren eintrat.

Die Analysen wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Sie ergaben folgende Werte:

$BF_3 \cdot NH_3$:	Ber.	12,75 % B,	67,17 % F,	20,08 % NH_3
	Gef.	12,82 % B,	67,60 % F,	19,91 % NH_3 .

Für die apparative Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

⁶ J. GOUBEAU und H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **268** (1952) 1.

⁷ H. SCHMECKEN, Dipl.-Arbeit Universität Göttingen 1946.

⁸ Vgl. u. a. W. J. McDOWELL und C. W. KEEMAN, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 2065.

⁹ H. C. BROWN und S. JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc. **76** (1954) 1978.

Messungen zur elektronischen Theorie der mechanischen Festigkeit*

Von

G.-M. SCHWAB, J. TSIPURIS und M. TSIPURIS

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. 9. 57)

Die Härte der Hume-Rothery-Legierungen *Cu-Sn*, *Cu-Zn*, *Ag-Zn* und *Ag-Cd* wird in einer besonderen Anordnung bei Temperaturen bis nahe an die Schmelzpunkte gemessen. Es bestätigt sich eine frühere Extrapolation, wonach nicht nur die Härte, sondern auch ihr Temperaturkoeffizient und damit die Bildungsenergie der Versetzungen ein Maximum bei den γ -Phasen der Legierungssysteme aufweisen. Sonach hat die elektronische Struktur der Metalle Einfluß auf ihre Festigkeit, was auch durch die Zonentheorie verständlich gemacht werden kann.

Einleitung

Einer von uns hat schon vor Jahren darauf hingewiesen, daß die Härte intermetallischer Verbindungen, insbesondere in Hume-Rothery-Systemen, stets in den γ -Phasen ein Maximum aufweist¹. Die hieraus abzuleitende Schlußfolgerung, daß außer der Größe und Anordnung der Gitteratome auch die elektronische Struktur des Festkörpers, und zwar speziell die Besetzung der 1. Brillouin-Zone unmittelbaren Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften hat, konnte dann experimentell bestätigt werden².

Man kann nämlich die Härte eines Metalls oder einer Legierung immer durch eine zweigliedrige Formel als Funktion der Temperatur wiedergeben:

$$H = \frac{1}{A \cdot e^{-E_1/RT} + B \cdot e^{-E_2/RT}} \quad (1)$$

* J. und M. TSIPURIS, Dissertationen Univ. München (1957).

¹ G.-M. SCHWAB, *Experientia* [Basel] **2** (1946) 103; s. a. *Proc. XI. Intern. Congr. IUPAC* (London) 1947.

² G.-M. SCHWAB, *Trans. Faraday Soc.* **45** (1949) 383; *Research* **2** (1949) 47.

Wenn man die Härte H als den reziproken Wert einer „Gleitfähigkeit“ (Gleitgeschwindigkeit durch Schubspannung) auffaßt, wie l. c. näher ausgeführt wurde, so entspricht der Nenner, der der Gleitgeschwindigkeit proportional ist, den üblichen zweigliedrigen Formeln für die Leitfähigkeit von Halbleitern. Was dort für die Träger, das gilt hier für die Versetzungen: E_1 ist die Energie der Mobilisierung (Aktivierungsenergie der Fortbewegung) von Versetzungen, $E_2 - E_1$ ist die Bildungsenergie neuer Versetzungen. Bei tiefer Temperatur (Störplastizität) bestimmt E_1 den Temperaturkoeffizienten der Härte, bei hoher Temperatur (Eigen-Plastizität) $E_2 \cdot E_1$ ist im allgemeinen kleiner als 1 kcal/g-Atom und von der Vorbehandlung stark abhängig, während das wesentlich größere E_2 eine Stoffkonstante sein sollte. Es wurden damals die ersten systematischen Messungen der Warmhärte an den auch hier behandelten Hume-Rothery-Systemen *Cu-Sn*, *Cu-Zn*, *Ag-Zn* und *Ag-Cd* durchgeführt. Das Ergebnis war, daß in allen vier Systemen die γ -Phasen der Elektronenkonzentration 1,6 maximale Werte von E_2 zeigten.

Die theoretische Deutung bewegte sich etwa auf folgender Linie: Die Bildung einer Versetzung erfordert unter anderem die Vergrößerung gewisser Atomabstände. Vergrößerung der Abstände ist aber gleichbedeutend mit Verkleinerung der Brillouin-Zonen im k -Raum. Je mehr die Fermikugel nun die Zone ausfüllt, um so mehr Energie sollte die erwähnte Verkleinerung erfordern. Da nun die γ -Phasen den höchsten Besetzungsgrad aufweisen, ist damit das experimentelle Ergebnis qualitativ gedeutet (wenn auch eine exakte Rechnung andere Wege gehen müßte, da die Brillouin-Zone ja nur für periodische Abstände einen Sinn hat). Es ist somit ein elektronischer Einfluß auf die Festigkeit vorhanden in dem Sinne, daß unbesetzte Elektronenzustände in der Leitfähigkeitszone die Gleitung erleichtern; es ist bekannt, daß sie auch die Elektrizitätsleitung ermöglichen, und es wurde gefunden³, daß sie auch die Katalyse der Dehydrierung erleichtern. Die entgegengesetzten Effekte, Härte, Widerstand und Aktivierungsenergie zeigen daher untereinander paralleles Verhalten. Es ist interessant, daß auch der Martensit im Kohlenstoff-Stahl dieser Beziehung folgt⁴.

³ G.-M. SCHWAB, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** (1949) 274.

⁴ G.-M. SCHWAB und G. PETROUTSOS, J. physic. Chem. **54** (1950) 581; Katalysatoren in Theorie und Praxis, Chalmers Tekniska Högskola Handlingar Nr. 81 (1949).

Allerdings wurde in der fraglichen Mitteilung² schon betont, daß die ermittelten E_2 -Werte nur rohe Schätzungen darstellten, denn aus apparativen Gründen konnten damals die Härten nur bis 450°C gemessen werden und somit die Hochtemperaturäste der Temperaturkurven nur in ihrem ersten Anfang verfolgt werden. Die Extrapolation bis zum Schmelzpunkt, die erst die Neigungen und damit die E_2 lieferte, konnte nur auf Grund der empirischen Tatsache vorgenommen werden, daß die Schmelzhärten bei allen Metallen um $1,5 \text{ kg mm}^{-2}$ liegen.

Die Wichtigkeit eines elektronischen Faktors in der Festigkeit rechtfertigt aber eine genauere Festlegung der Grunderkenntnisse, und deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit die Versuche mit besseren Methoden wiederholt und ergänzt, insbesondere nach höheren Temperaturen hin.

Versuchsanordnung

Eine Versuchsanordnung zur Messung von vergleichbaren Warmhärten bei verschiedenen Temperaturen muß verschiedene Bedingungen erfüllen:

1. Sie muß es erlauben, die Probestücke auf *Temperaturen bis 750°C* zu bringen, dort lange Zeiten zu halten und diese Temperaturen an der Probe zu messen. Als Baumaterial kamen daher nur warmfeste Stähle in Betracht. Ein nahe an der Probe befindliches *Ni-NiCr*-Thermoelement zur Messung und ein nahe an der Heizwicklung befindliches zur Regelung der Temperatur sind erforderlich.

2. Bekanntlich ist die Härte eines Metalls stark von der Vorbehandlung, Kristallitgröße, inneren Spannungen usw. abhängig. Diese Einflüsse sollten zwar eigentlich nur die Kalthärte, d. h. den Ast der Störplastizität mit der Neigung E_1 beeinflussen, es ist aber doch wünschenswert, diese Einflüsse, soweit sie nicht bei hohen Temperaturen ausheilen, möglichst konstant zu halten, d. h. die Messung bei allen Temperaturen an *einem und demselben Probestück* auszuführen. Dies setzt voraus, daß mehrere Eindrücke des Prüfkörpers (Brinell-Kugel) auf demselben Probestück gemacht werden, daß dieses also bei der hohen Temperatur auch *beweglich* sein muß.

3. Da Oxydhäute sowohl auf dem Probestück wie auf dem Prüfkörper die Ausbildung der Eindrücke beeinflussen und auch ihre Vermessung erschweren würden, und da die beweglichen Apparaturteile vor Oxydation geschützt werden müssen, muß in einer *inerten Atmosphäre* gearbeitet werden.

4. Das Meßergebnis muß unabhängig von einer plastischen und elastischen Deformation der auf hohe Temperatur erhitzten *Apparaturteile* bleiben. Es ist deshalb nicht möglich, die Härte aus der gewöhnlich unmittelbar an einem Zeigerinstrument ablesbaren Eindringtiefe zu

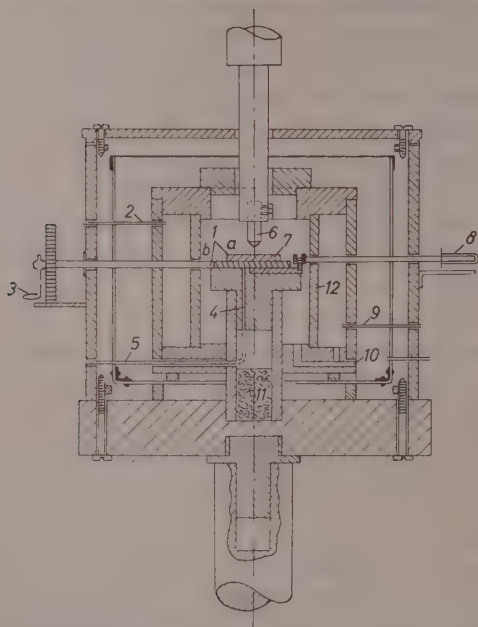


Abb. 1. Schnitt durch die Apparatur: 1. Träger des Probestücks; 2. Führung des Thermo-Elements der Ofenregelung; 3. Handrad für Drehung des Proben-trägers; 4., 5. Thermoelement für Temperaturmessung; 6. Stempel mit Prüf-kugel; 7. Probestück; 8. Trieb zur Linearverschiebung des Proben-trägers; 9. Zuführung der Heizwicklung; 10. Stickstoffeinlaß; 11. Isolierung; 12. Keramik-Träger der Heizwicklung

entnehmen, da diese wegen der Deformationen nur scheinbar ist. Viel-mehr müssen die Eindrücke unmittelbar *mikroskopisch* vermessen werden. Man berechnet dann die Härte nach der üblichen Brinell-Formel:

$$H = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (2)$$

wo P die Last in kg, D der Kugeldurchmesser und d der Eindrucks-durchmesser in mm ist.

5. Es muß eine Spanne von fast 4 Größenordnungen in der Härte überbrückt werden können. Da nach Gl. (2) D auf d nur wenig Einfluß hat, kann dies nur durch Variation von P geschehen. Es muß also ein Härtemesser mit variabler Last verwandt werden.

Nach diesen Gesichtspunkten wurde wie folgt verfahren: Auf den Probestückträger (Amboß) eines Härteprüfers C1 der Firma Carl Franck, Mannheim, der für unsere Zwecke geeignet ist, wurde ein eiserner Tisch von 15 cm Durchmesser aufgesetzt, der den in Abb. 1 dargestellten Apparat trug. Auf einem Amboß, der zur Aufnahme des Meßthermoelements 4—5 durchbohrt ist, liegt eine durch Trieb 8 linear verschiebbare Platte, die ihrerseits den durch Schneckentrieb und Handrad 3 drehbaren Probenhalter 1 trägt. Auf ihm ist die Probe 7 mit einem Zapfen verankert. Das Ganze befindet sich im Ofen 12, der seinerseits von einem Keramikmantel umgeben ist. Gegen Wärmestrahlung schützen ein Blechtopf und ein äußerer asbestbekleideter Blechmantel und -deckel. Die Wellen 3 und 8, die Thermoelemente 2 zur Regelung und 4—5 zur Messung, die Stromzufuhr 9 und die Stickstoffzufuhr 10 durchsetzen alle diese Wandungen in der gezeichneten Weise. Von oben tritt der Stempel 6 mit der Brinell-Kugel in den geheizten Raum ein und wird von außen durch den Härtemesser betätigt. Bombenstickstoff wurde über erhitzten Kupferspänen und in alkalischer Pyrogallol-Lösung von Sauerstoff befreit, über CaCl_2 getrocknet und strömte während der ganzen Heiz- und Meßdauer durch 10 in den Meßraum ein und durch alle Undichtigkeiten und Bohrungen wieder heraus.

Arbeitsweise

Ein geschliffenes Probestück von etwa 40 mm Durchmesser und 5 mm Dicke wurde auf dem Probenträger befestigt, der Stickstoffstrom angestellt und der Ofen bis $40-50^\circ\text{C}$ unterhalb des Schmelzpunkts erhitzt. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts (eine Differenz von etwa 10°C zwischen Amboß und Probe bleibt bestehen und wird berücksichtigt) wurde ein geeignetes Gewicht (bei hohen Temperaturen kleiner!) in den Härteprüfer gelegt, dann die Kugel sanft auf die Probe gesenkt und belastet. Im Gegensatz zu den früheren Messungen, in denen die nach konstanter Zeit entstandenen Eindrücke gemessen werden mußten, wurde jetzt die Last liegen gelassen, bis der Zeiger des Härtemessers keine weitere Zunahme der Eindringtiefe mehr erkennen ließ. Dies war nach wenigen Minuten, bei kleinen Härten allerdings oft auch erst nach 20—30 min der Fall. Es zeigte

sich, daß diese Werte der „Endhärte“ besser reproduzierbar sind. Nach Entlastung wurde die Probe mit 3 gedreht oder mit 8 verschoben, die Temperatur um etwa 50°C gesenkt, Gleichgewicht abgewartet, die Messung wiederholt usw.

Die Eindrücke auf dem Probestück wurden immer um mehr als $2,5\ d$ voneinander und vom Rand entfernt angebracht. Nach Abkühlung im Stickstoffstrom wurden die Eindrücke mit einem Meßmikroskop in zwei zueinander senkrechten Richtungen vermessen und die Mittelwerte in Gl. (2) eingesetzt.

Eine sehr wesentliche Schwierigkeit bestand anfangs darin, die beweglichen Teile, die die Probe verschieben sollen, bei den hohen Temperaturen am Zusammenzundern oder Zusammenbacken zu verhindern und einigermaßen reibungsfrei zu bewegen. Es zeigte sich, daß dies mit einer Graphitschmierung befriedigend erreicht werden konnte; leider wurden die Messungen am System *Cu-Sn* vor dieser Erkenntnis durchgeführt. Sie sind deshalb weniger vollständig und wegen der öfteren Störungen des Meßverlaufs auch weniger zuverlässig; überdies hatten diese Proben oft Lunker, die die Werte vielleicht etwas verfälscht haben.

Materialien

Das Kupfer war Elektrolytkupfer, das Silber stammte von der Duisburger Kupferhütte; seine Reinheit ist im hiesigen Institut wiederholt durch Messung der Aktivierungsenergie der Ameisensäuredehydrierung kontrolliert worden (siehe⁵). Zinn, Zink und Cadmium waren p. a.-Präparate. Die berechneten Mengen wurden unter Argonatmosphäre in Pythagoras-Tiegeln $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$ oberhalb des Schmelzpunktes der Legierungen zusammengeschmolzen (*Ag* mußte portionsweise eingebracht werden), mit einem Pythagorasstab gerührt und nach dem Erstarren 50°C unterhalb des Schmelzpunktes getempert. Aus dem Schmelzkuchen wurden Scheiben von geeigneter Gestalt (s. o.) geschnitten und poliert. Die Folgen dieser Kaltbearbeitung heilen natürlich bei der Vorerwärmung im Meßofen wieder aus. Es wurden die in Tab. 1 angegebenen Legierungen hergestellt. Das Vorhandensein der nach den Einwaagen zu erwartenden Phasen wurde jedesmal durch Aufnahme von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen, die indiziert wurden, sichergestellt. Nur in der γ -Phase *Ag-Zn* scheint eine Beimengung von ζ (β) vorzuliegen.

⁵ G.-M. SCHWAB, J. physic. Chem. **54** (1950) 576.

Tabelle 1. Legierungen für Härtemessungen

I. Metall	II. Metall	Atom-% des II. Metalls	Elektronen- Konzentra- tion	Phase	Schmelz- punkt ° C
<i>Cu</i>	<i>Sn</i>	0	1	<i>Cu</i>	1083
		5,6	1,17	α	840
		23,1	1,69	γ	720
		24,7	1,74	ε	—
		100	2	<i>Sn</i>	232
<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	0	1	<i>Cu</i>	1083
		22,5	1,23	α	964
		48,3	1,48	β	870
		61,3	1,61	γ I	818
		64,4	1,64	γ II	794
		85,7	1,86	ε	463
		99,5	1,995	η	420
		100	2	<i>Zn</i>	419
<i>Ag</i>	<i>Zn</i>	0	1	<i>Ag</i>	961
		29,2	1,29	α	730
		52,4	1,52	$\zeta(\beta)$	680
		62,3	1,62	γ	650
		80,2	1,80	ε	560
		99,6	1,996	η	420
		100	2	<i>Zn</i>	419
<i>Ag</i>	<i>Cd</i>	0	1	<i>Ag</i>	961
		19,3	1,19	α	850
		51,0	1,51	$\beta'(\beta_1)$	670
		61,0	1,61	γ	620
		74,8	1,75	ε	500
		97,9	1,98	η	325
		100	2	<i>Cd</i>	321

Ergebnisse

In den Abb. 2--5 sind die Ergebnisse wiedergegeben, und zwar ist, entsprechend Gl. (1), der Logarithmus der Härte in kg mm^{-2} gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, was einen Tieftemperaturast mit der Neigung $E_1/2,3R$ und einen Hochtemperaturast mit der Neigung $E_2/2,3R$ ergibt. Wie schon früher bemerkt, liegt der Übergangsbogen um $2/3$ der absoluten Schmelztemperatur.

Im ganzen stellen die Messungen eine gute Bestätigung der früheren dar. Nur sieht man, daß jetzt die Messungen bis fast an den Schmelzpunkt herangeführt werden konnten, so daß auch die Hochtemperaturneigungen der Kurven unmittelbar gemessen worden sind. Ehe wir aber diese diskutieren, sei im einzelnen bemerkt:

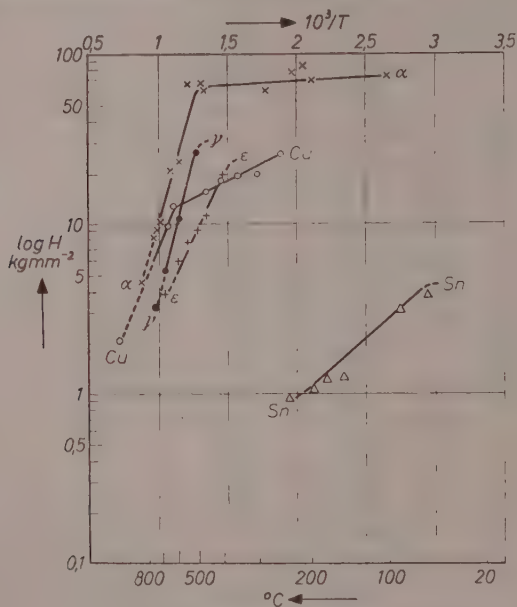


Abb. 2. Härten im System Cu-Sn

a) In dem System Cu-Zn macht sich hier zum erstenmal auch die früher außerhalb des Meßintervalls gelegene Umwandlung des β -Messings in die ungeordnete Hochtemperaturform bemerkbar (kenntlich in der β -Kurve von Abb. 3 bei 500°C).

b) Die $\zeta \rightarrow \beta$ -Umwandlung im System Ag-Zn (Abb. 4) ist wiederum durch einen starken Härteabfall gekennzeichnet.

c) Die $\beta' \rightarrow \beta_1$ -Umwandlung im System Ag-Cd (Abb. 5) ist von einer Härtezunahme begleitet; es scheint, als ob sich auch hier bei hoher Temperatur noch eine Umwandlung in eine ungeordnete Phase vollzieht.

d) Von der früher bemerkten Härteanomalie des Silbers um 300°C und der damit wohl zusammenhängenden Hysterese der

ε -Phase $Ag-Cd$ ist nichts zu bemerken. Wahrscheinlich beruhte sie doch auf Verunreinigungen.

Betrachten wir nun die Neigungen der Hochtemperaturäste sämtlicher Härtekurven, so fällt sofort ins Auge, daß wiederum, wie schon

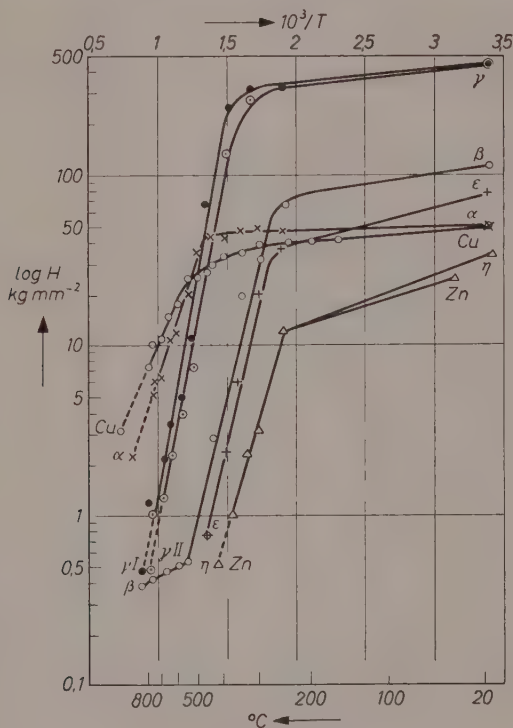


Abb. 3. Härten im System $Cu-Zn$

in den vorläufigen Messungen gefunden, die γ -Kurven in allen Diagrammen die *steilsten* sind. Tab. 2 enthält die E_2 -Werte, die aus diesen Neigungen berechnet wurden.

Sieht man von dem sekundären Maximum in den α -Phasen ab, das offensichtlich nur dadurch vorgetäuscht ist, daß in den β -Phasen nur die weichen Hochtemperaturformen gemessen werden können, so zeigt sich deutlich das erwartete Maximum von E_2 in den γ -Phasen. Die zuverlässigen neuen Werte also bestätigen, obgleich sie zahlenmäßig von den früher mitgeteilten² stark abweichen, eindeutig den

damaligen Schluß, daß die Härte der spröden γ -Phasen auf der hohen Aktivierungsenergie der Bildung von Versetzungen und damit ihrer geringen Fehlordnung bei tiefen Temperaturen beruht. Das zeigt

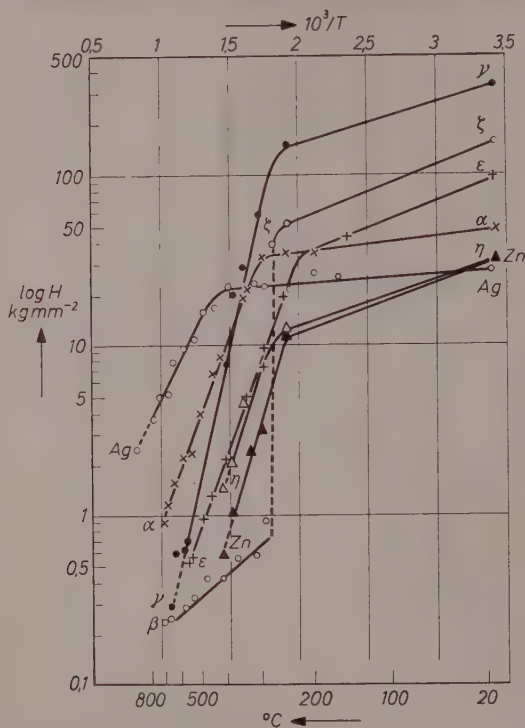


Abb. 4. Härten im System Ag-Zn

Tabelle 2. Aktivierungsenergien der Versetzungsbildung, kcal/g-At

Phase System	Metall I	α	β	γ	ε	η	Metall II
Cu-Sn	8,6	13,3	—	14,2	7,3	—	3
Cu-Zn	8,6	11	2,2*	20	16	12	12
Ag-Zn	7,6	10,4	3,0**	16	10,2	12,6	12
Ag-Cd	7,6	15	4*	25	10	8	8

* Ungeordnet.

** Kubische Form.

eindeutig, daß in der Festigkeit der Metalle neben allen atomaren, kristallographischen und strukturellen Faktoren auch ein elektronischer Faktor in dem eingangs angedeuteten Sinne wirksam ist.

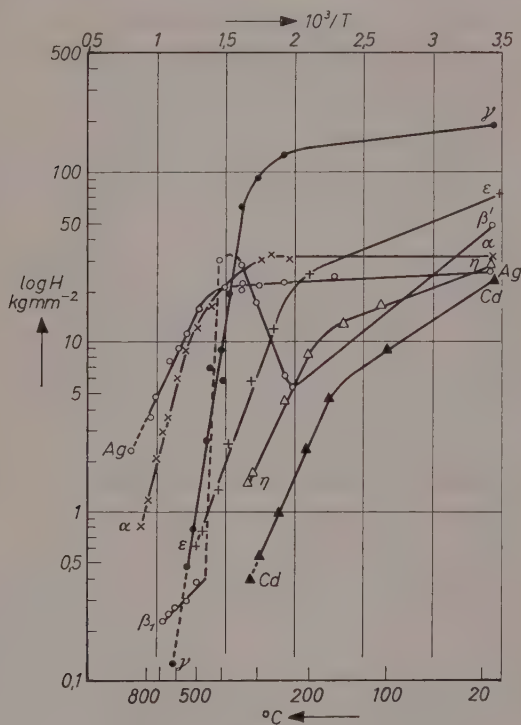


Abb. 5. Härten im System $Ag-Cd$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Münchener Universitäts-Gesellschaft, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und dem Fonds Chemie, die diese Arbeit unterstützt haben, sei bestens gedankt, ebenso dem kgl. griechischen Wirtschaftsministerium, das der einen von uns (M. T.) durch ein Stipendium die Untersuchung ermöglichte.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Mikroskopische Beobachtung von Anlauf- oder Umfällungsreaktionen*

Von

G.-M. SCHWAB und TH. SKULIKIDIS**

Mit 15 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 10. 57)

Die Reaktionen $AgCl + J'$, $AgBr + J'$ und $AgCl + Br'$ werden unter dem Polarisationsmikroskop unter Messung der Anlaufschichtdicke kinetisch verfolgt. Die festen Reaktionsprodukte bilden sich sowohl auf der Lösungs-Seite wie auf der Kristall-Seite der ursprünglichen Trennungs-Linie. Das gebildete AgJ ist immer hexagonal, großkörnig und orientiert, das gebildete $AgBr$ ist fein dispers und vermutlich unorientiert. Obgleich die beiden Wachstumsgeschwindigkeiten einzeln unreproduzierbar sind, gehorcht ihre Summe streng der Anlaufparabel. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Anlaufkonstante muß geschlossen werden, daß die Geschwindigkeit von der Ionendiffusion in Lösung durch die beiden porösen Produktschichten hindurch bestimmt wird.

Einleitung

Chemische Reaktionen des Typs $A_{fest} + B_{gelöst} \rightarrow C_{fest} + D_{gelöst}$ können grundsätzlich in zweierlei Art verfolgt werden: entweder ist der Ausgangsstoff A ein kompaktes Stück, z. B. ein Einkristall, oder aber ein Pulver. Zu Reaktionen der ersten Art gehört etwa die Korrosion unter Bildung einer porösen Deckschicht. In unseren Laboratorien sind mehrere solche Reaktionen, insbesondere der Austausch-anlauf von Silber-, Thallium- und Bleihalogeniden, röntgenographisch verfolgt worden¹, über ihre Geschwindigkeit aber konnten außer gelegentlichen Bemerkungen über den Einfluß des Verhältnisses der Löslichkeitsprodukte von A und C keine Aussagen gemacht werden. Pulverreaktionen andererseits, d. h. Umfällungen, haben sich kinetisch auswerten lassen. Hier kann die Bildung von C die Geschwindigkeit bestimmen ($PbCrO_4 \rightarrow PbSO_4$)², oft aber auch die Auflösung von A ($AgHal \rightarrow AgOH$)³. Rückschlüsse hieraus auf die Vorgänge vor

* Herrn PAUL GÜNTHER zum 65. Geburtstag in Freundschaft zugeeignet.

** Gegenwärtige Anschrift: Labor. f. Phys. Chem. T. H. Athen.

¹ G.-M. SCHWAB, *Chimia* [Zürich] **9** (1955) 250.

einer kompakten glatten Oberfläche von *A* erscheinen aber schwierig. Deshalb wird in der vorliegenden Mitteilung versucht, durch unmittelbare Beobachtung des Vorgangs der Schichtbildung im Polarisationsmikroskop einen näheren Einblick zu gewinnen.

Experimentelle Methode

Wenn man eine sehr dünne, möglichst nur einen Kristall dicke Schicht eines reaktionsfähigen Stoffes *A* so zwischen Objektträger und Deckglas einschnilzt, daß neben ihr noch ein Teil des Luftspaltes leer bleibt, so kann in diesen Teilspalt ein gelöstes Reagens *B* kapillar eingesaugt werden. An der Grenzlinie setzt dann die Reaktion ein und kann mikroskopisch aus der zu ihrer Fortpflanzungsrichtung senkrechten Richtung messend verfolgt oder photographiert werden. Man betrachtet also die Anlaufschicht gewissermaßen im Querschnitt.

Wir benutzten für diese Versuche ein mit Polaroid-Folien ausgestattetes Polarisationsmikroskop der Firma Leitz, das mit einem Objektheiztisch derselben Firma versehen wurde. Meist verwandten wir das Objektiv Nummer 10 und ein Meßokular Nr. 10, also eine 100fache Vergrößerung. Der Abstand zwischen den Teilstrichen der Mikrometerskala bedeutete dann $40\ \mu$ (nur in den qualitativen Photographien Abb. 3–8 zuweilen auch mehr oder weniger). Auf der Mikrometertrommel des Meßokulars konnten noch Verschiebungen von $0,1\ \mu$ abgelesen werden. Da in unseren Versuchen *A* und *C* Silberhalogenide waren, wurde das Mikroskop mit rotem Licht beleuchtet. Abgesehen von qualitativen Beobachtungen wurden quantitative Messungen vorgenommen, und zwar wurde nach dem Beginn der Reaktion jeweils in regelmäßigen Zeitabständen die Dicke der entstandenen Reaktionsschicht gegen den festen Ausgangsstoff hin („nach innen“) und gegen die Lösung hin („nach außen“) gemessen. Für Beobachtungen oberhalb Zimmertemperatur wurde der Heiztisch erwärmt, unterhalb Zimmertemperatur das Mikroskop im Freien aufgestellt.

Herstellung der Proben

Die Herstellung geeigneter Proben ist von besonderer Bedeutung. Es genügt nicht, einfach den pulverförmigen Stoff *A*, z. B. *AgCl*, zwischen Objektträger und Deckglas zu schmelzen, denn man erhält

² G.-M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS, Kolloid-Z. **104** (1943) 67.

³ G.-M. SCHWAB, D. G. SARANTITIS, CH. KERKYRAS, Technica Chronika (Athen) **393** (1957).

dann gewöhnlich ein polykristallines Präparat, dessen Begrenzung als dicke Linie erscheint. Da die Reaktionsgeschwindigkeit an jedem einzelnen Kristallkorn von der Orientierung seiner Begrenzung abhängt, erhält man entlang dem ganzen Rand des Präparats nicht

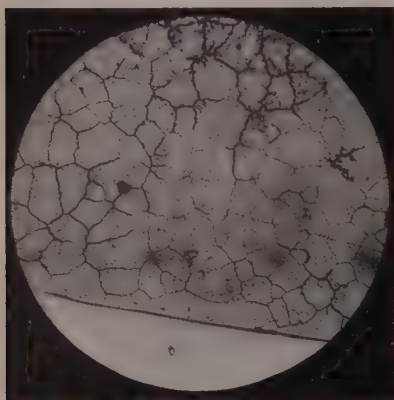


Abb. 1. Ungeeignetes polykristallines $AgCl$ -Präparat

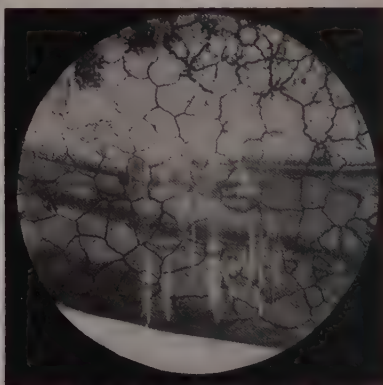


Abb. 2. Flächenreaktion an ungeeignetem $AgCl$

überall die gleiche Schichtdicke des Produkts. Überdies erschwert die dicke Grenzlinie die Anfangseinstellung des Mikrometers. Endlich aber tritt bei einem Präparat solcher Beschaffenheit (Abb.1) die Lösung zwischen Deckglas und Substanz ein, so daß die Reaktion dann

auf der Oberfläche stattfindet (Abb. 2) statt in der Grenzlinie. Man sieht dies daran, daß unter der Anlaufschicht die einzelnen Kristallite von A sichtbar bleiben. Deshalb wurde das Schmelzen in einem elektrischen Ofen vorgenommen, der einen horizontalen Schlitz zur Aufnahme des Objektträgers mit Deckglas und eine senkrechte axiale Bohrung hatte. Im Augenblick, wo das Schmelzen beobachtet wurde, wurde durch die Bohrung von oben mit einem Draht ein Druck auf das Deckglas ausgeübt und das Ganze erkalten

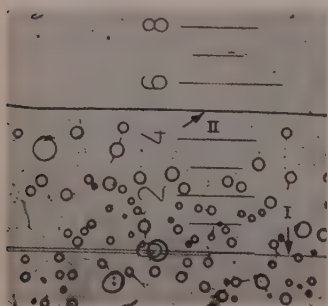


Abb. 3. Einkristallpräparat von $AgCl$ mit Lufteinschlüssen und Meßskala

gelassen. Nach völliger Abkühlung außerhalb des Ofens hatte man dann stets klare Einkristalle der Substanz (Abb. 3), und die Reaktion fand nur in der Richtung parallel zum Objektträger statt und nicht zwischen Glas und Substanz.

Qualitative Beobachtungen

I. $\text{AgCl} + J' \rightarrow \text{AgJ} + \text{Cl}'$. In Abb. 3 ist an der Stelle II ersichtlich, daß der Teilstrich 5 der Skala mit der Begrenzung des Silberchloridkristalls zusammenfällt. Wird nunmehr aus einer Pipette ein

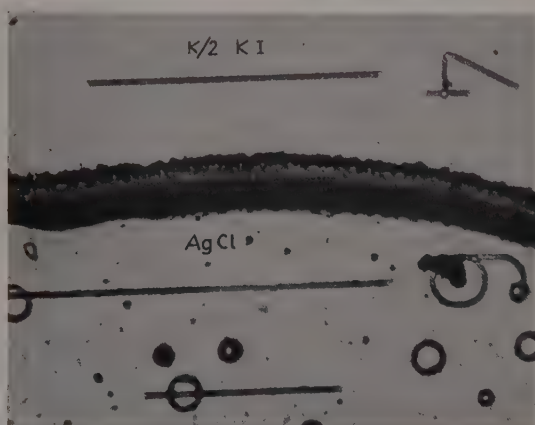


Abb. 4. $\text{AgCl} + n/2 \text{KJ}$, 26° , 5 min, $300\times$

Tropfen $n/2 \text{KJ}$ -Lösung in den Spalt gebracht, so beginnt hier die Reaktion. Diese Situation ist in Abb. 4 vergrößert dargestellt. Wir sehen, daß sich schon nach 5 min AgJ auf beiden Seiten der ursprünglichen Grenzlinie gebildet hat. Dasselbe wurde auch bei den anderen Konzentrationen des KJ (1, 0,75, 0,2, 0,1 n) beobachtet. Bei den beiden kleinsten Konzentrationen ist das gebildete AgJ undurchsichtig (Abb. 5); wenn die Schichtdicke 35μ überschreitet, beginnt das auf der Außenseite gebildete Produkt durchsichtig zu werden, und allmählich geht die Durchsichtigkeit auch auf das innere AgJ über (Abb. 6). Bei der KJ -Konzentration $\geq 0,5 \text{ n}$ ist das außen gebildete AgJ von Anfang an durchsichtig (Abb. 4), und bei der Schichtdicke von 35μ beginnt dann auch das Innere durchsichtig zu werden. Dieser Konzentrationseinfluß beruht sicher auf der bei höherer

Konzentration größeren Reaktionsgeschwindigkeit (siehe weiter unten). Das Durchsichtigwerden dürfte einer Rekristallisation zuzuschreiben sein, denn auch höhere Temperatur hat einen ähnlichen

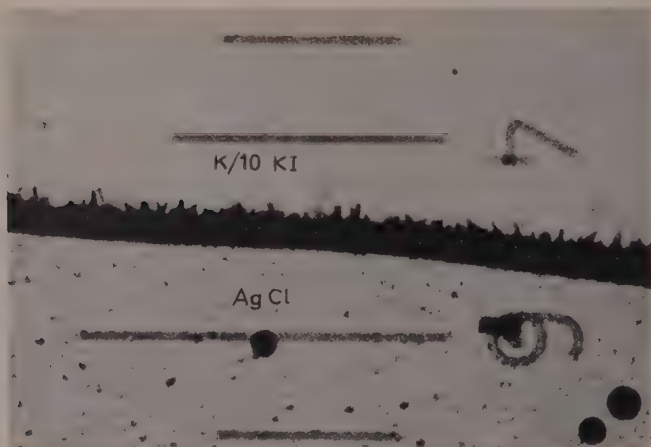


Abb. 5. $AgCl + n/10 KJ$, 26° , 25 min, $300 \times$

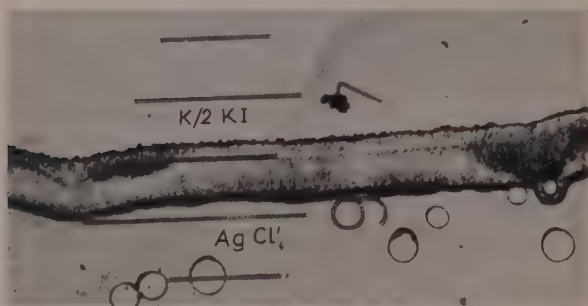


Abb. 6. $AgCl + n/10 KJ$, 26° , 8 min, $150 \times$

Effekt. Jedenfalls haben die beiden Schichten des AgJ eine verschiedene Sekundärstruktur. In Abb.6 ist die Trennungslinie zwischen ihnen, also die ursprüngliche Phasengrenzlinie bei Skalenteil 5, noch deutlich erkennbar. Abb.7, die mit gekreuzten Nicols aufgenommen wurde, zeigt, daß das äußere AgJ aus miteinander parallelen Kristalliten besteht, die offenbar gesetzmäßig gegen das ursprüngliche

AgCl orientiert sind⁴. Eine gewisse Orientierung wurde auch bei dem inneren *AgJ* beobachtet. Festzuhalten ist jedoch das Aufbrechen des Einkristalls, d. h. die Bildung vieler Körner an seiner Oberfläche, wie

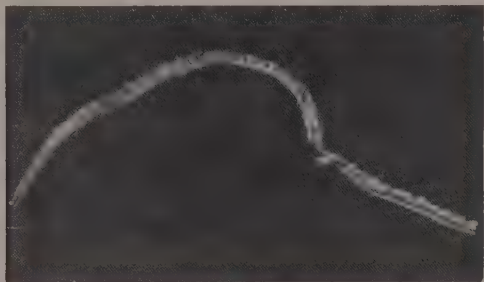


Abb. 7. *AgCl* + *n KJ*, 26°, 7 min. gekreuzte Nicols, 50 ×

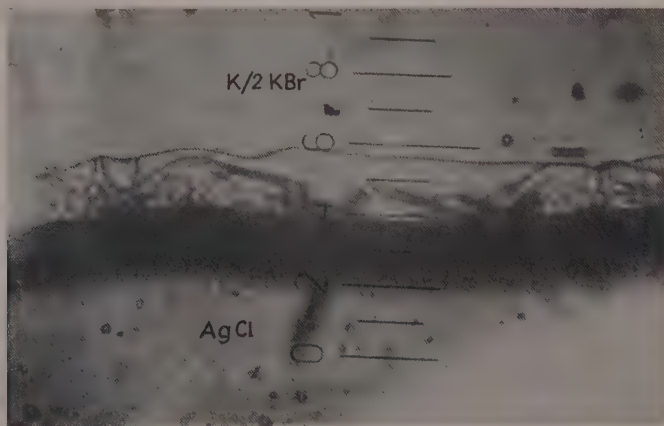


Abb. 8. *AgCl* + *n/2 KBr*, 26°, 18 min, 600 ×

das auch bei Reaktionen mit Glasen schon beobachtet wurde⁵. Das gebildete *AgJ* gehört auch hier (vgl. ⁴) der metastabilen hexagonalen Modifikation an.

II. *AgBr* + *J* → *AgJ* + *Br*⁻. Die Erscheinungen sind denjenigen beim *AgCl* als Grundkristall analog, auch die Konzentrationsgrenze

⁴ G.-M. SCHWAB, Z. anorg. allg. Chemie **254** (1947) 221; Trans. Faraday Soc. **43** (1947) 715.

⁵ TH. SKULIKIDIS, Hab. Sehr. T. H. Athen 1954; G.-M. SCHWAB, Vortrag Festreaktions-Kolloquium Bonn 1953.

der Durchsichtigkeit zwischen 0,2 n und 0,5 n *KJ* und die Grenzschichtdicke bei 37 μ sind dieselben.

III. $AgCl + Br' \rightarrow AgBr + Cl'$. Auch hier bildet sich das Reaktionsprodukt auf beiden Seiten der Grenzlinie. Das nach außen gewachsene *AgBr* ist bei allen Konzentrationen der *KBr*-Lösung durchsichtig, das nach innen wachsende bleibt selbst nach 6 Stunden Beobachtung undurchsichtig. Hinsichtlich einer Kristallitorientierung können bei dem regulären *AgBr* keine Aussagen aus Beobachtungen mit polarisiertem Licht gemacht werden, jedoch machen Aufnahmen wie Abb. 8 den Eindruck, daß kleine, aber unorientierte Einkristalle entstanden sind, obgleich das Produkt hier mit dem Grundkristall isomorph ist. In freier Lösung entstehen bekanntlich orientierte Mischkristalle⁶.

Quantitative Messungen

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden in der beschriebenen Weise durchgeführt. Hierfür wurden Proben ausgesucht, bei denen die Begrenzungsline des Grundkristalls möglichst geradlinig verlief. Die Lösung enthält stets einen großen Überschuß des Reagens, berechnet auf den während der Beobachtungszeit stattfindenden Umsatz. Ihre Konzentration kann daher als konstant betrachtet werden. Überdies wurde sie wegen der Wasserverdampfung bei hohen Temperaturen öfter ergänzt. Die Versuche waren hinsichtlich der quantitativen Ergebnisse auf 3% reproduzierbar. Bei Zimmertemperatur wurde die Beobachtung bis auf 6 Stunden ausgedehnt. Alle drei Reaktionen wurden bei Temperaturen zwischen 7° und 68°C verfolgt.

I. $AgCl + J' \rightarrow AgJ + Cl'$. Abb. 9 zeigt für 1 n *KJ* bei 26° die Schichtdicke der äußeren Schicht als Funktion der Zeit, Abb. 10 diejenige der inneren Schicht. Die verschiedenen Symbole gehören verschiedenen Ansätzen an. Man sieht, daß die Reproduzierbarkeit zunächst mäßig erscheint, und daß auch der einzelne Versuchsansatz keine sehr regelmäßige Kurve ergibt. Um so überraschender ist das in Abb. 11 gezeigte Ergebnis, das sich durchweg bei allen Versuchen wiederholte: die gesamte Schichtdicke, also die Summe der in den beiden Abb. 9 und 10 angegebenen, folgt einer gut reproduzierbaren Kurve von glattem Verlauf! Die ausgezogene Kurve in Abb. 11 ist nach der Anlaufparabel berechnet:

$$y^2 = k t \quad (1)$$

⁶ G.-M. SCHWAB, Z. physik. Chem. Abt. B 51 (1942) 245.

(y die Schichtdicke in μ , t die Zeit in Sekunden, k die Geschwindigkeits- oder Anlaufkonstante). Dieselbe Erscheinung, Streuung der Einzelschichten, Gesetzmäßigkeit der Gesamtschichtdicke und Geltung der Anlaufparabel, wurde auch bei den anderen Konzentrationen

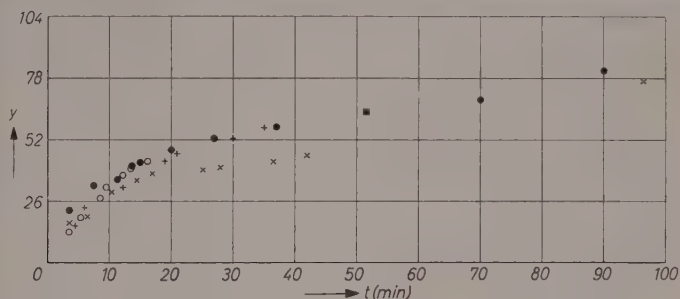


Abb. 9. $\text{AgCl} + n \text{KJ}$, 26° , Wachstum der Außenschicht

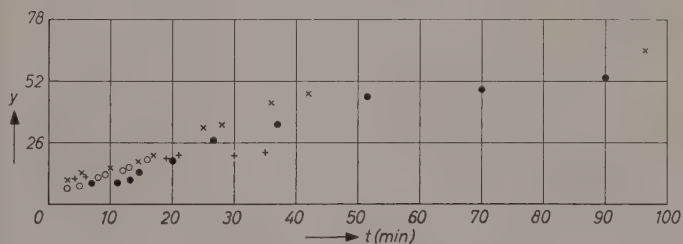


Abb. 10. Desgleichen, Innenschicht

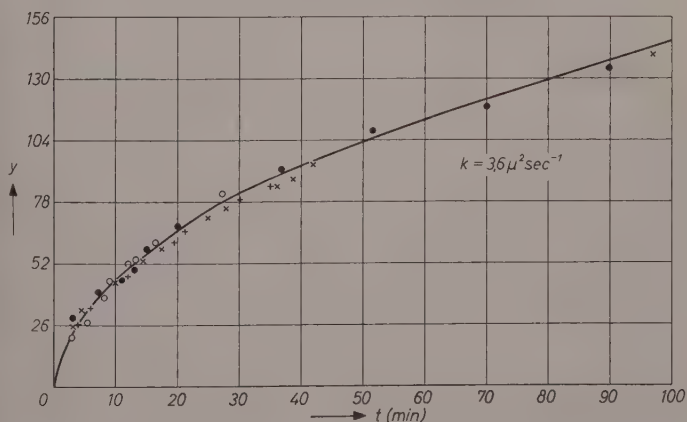


Abb. 11. Desgleichen, Gesamtschicht: Anlaufparabel

und Temperaturen gefunden. Tab. 1 gibt die erhaltenen Werte für die Konstante k aus Gl. (1) wieder. Sie gelten für 26° ; Abb. 12 gibt eine synoptische Darstellung der isothermen Parabeln mit der Konzentration als Parameter.

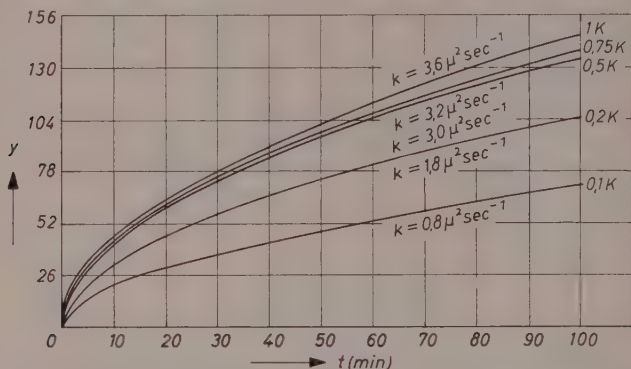


Abb. 12. $\text{AgCl} + \text{KJ}$, Anlaufparabeln bei 26° . Parameter: KJ -Konzentration

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten bei 26°C

c ($\text{\AA}q. \text{l}^{-1}$)	1	0,75	0,5	0,2	0,1
k ($\mu^2 \text{sec}^{-1}$)	3,6	3,2	2,9	1,8	0,8

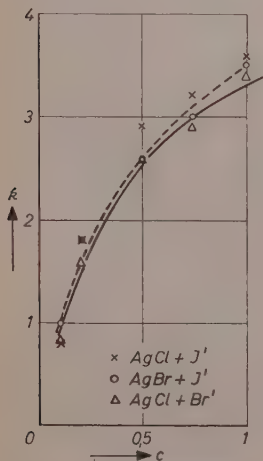


Abb. 13. Reaktionskonstante bei verschiedener Reagens-Konzentration

In Abb. 13 ist diese Abhängigkeit durch Kreuze wiedergegeben. Sie läßt sich ausdrücken durch

$$k = 3,3 + 2,5 \log c \quad (2)$$

(ausgezogene Kurve) oder auch durch

$$k = \frac{10,6 c}{1 + 2,03 c} \quad (3)$$

(gestrichelte Kurve). Beide Gleichungen geben diese Versuche gemeinsam mit denen für die beiden anderen Reaktionssysteme (siehe weiter unten) gleich gut wieder.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wurden zunächst die Bedingungen für die Erreichung konstanter Temperaturen auf dem Heiztisch ermittelt. Eine Stunde nach Einschalten des Heizstroms stellt sich eine

stationäre Temperatur ein, die eine eindeutige Funktion der Stromstärke ist. Nach 5 min nimmt dann das Präparat die Temperatur des Tisches an, und erst dann wurde die auf die gleiche Temperatur vorgewärmte Lösung hinzugefügt und die Messung wie oben durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit wurde bei der Konzentration von 0,5 n untersucht. Bei höheren Temperaturen als 68 °C konnte wegen der zu

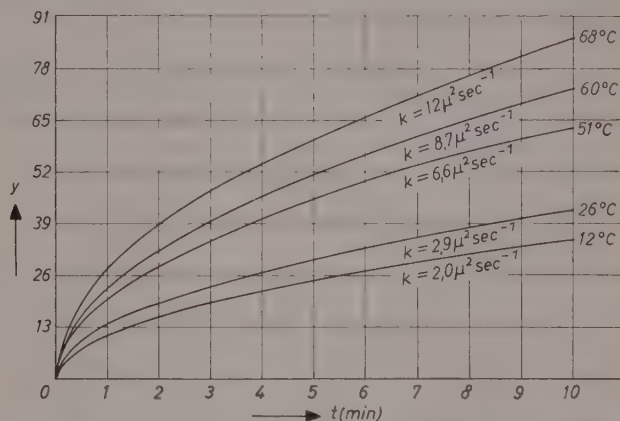


Abb. 14. $\text{AgCl} + \text{KJ}$, Anlaufparabeln bei 0,5 n KJ. Parameter: Temperatur

starken Verdunstung nicht gemessen werden. Tab. 2 enthält die Ergebnisse. Bei allen Temperaturen konnte k aus Gl. (1) für die Summe der Schichtdicken errechnet werden.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten für $\text{AgCl} + 0,5 \text{ n KJ}$

Temp. °C	12	26	51	60	68
$k (\mu^2 \text{ sec}^{-1})$	2	2,9	6,6	8,7	12,0

Abb. 14 ist eine synoptische Darstellung der erhaltenen Parabeln. In Abb. 15 ist $\log k$ gegen $\frac{1}{T}$ (reziproke absolute Temperatur) aufgetragen (Kreuze). Die ARRHENIUSsche Gleichung ist innerhalb des Meßintervalls gut erfüllt mit einer (scheinbaren) Aktivierungsenergie von 5,5 kcal/Mol.

II. $\text{AgBr} + \text{J}^- \rightarrow \text{AgJ} + \text{Br}^-$. Die Verhältnisse sind nicht nur qualitativ, sondern sogar quantitativ die gleichen wie bei der vorher behandelten Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstanten bei 26 °C

sind in Abb. 13 (Kreise) zum Vergleich eingezeichnet und folgen derselben Konzentrationsfunktion (2) oder (3). Auch die ARRHENIUSsche Gleichung ist wieder erfüllt (Abb. 15, Kreise), die Aktivierungsenergie beträgt 4,9 kcal/Mol. Das ist praktisch derselbe Wert, so daß auch bei allen Temperaturen beide Reaktionen dieselbe Geschwindigkeit haben.

III. $\text{AgCl} + \text{Br} \rightarrow \text{AgBr} + \text{Cl}^-$. Auch diese Reaktion zeigt genau das gleiche Verhalten. Die Dreiecke in Abb. 13 und 15 sind die gemessenen Werte der Anlaufkonstanten. Wieder sind Gl. (1), (2), (3)

und die ARRHENIUS-Gleichung erfüllt, die Reaktionsgeschwindigkeiten haben wieder annähernd denselben Wert, die Aktivierungsenergie beträgt 4,7 kcal/Mol.

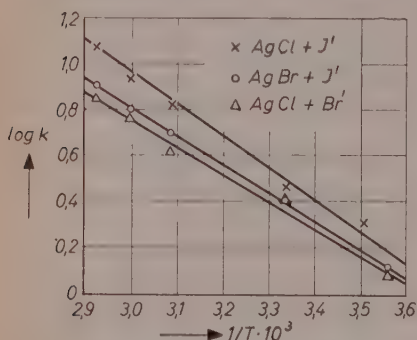


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit der Anlaufkonstanten

Diskussion

Schon die Tatsache, daß die drei verschiedenen Reaktionen trotz verschiedenem Gittertyp des Reaktionsprodukts Cl^- annähernd gleiche Geschwindigkeit bei allen Temperaturen aufweisen, deutet darauf hin, daß es sich nicht um

einen chemischen, sondern einen physikalischen Vorgang handelt. Daß ein Diffusionsprozeß geschwindigkeitsbestimmend sein muß, kann aus der Gültigkeit der Anlaufparabel (1) geschlossen werden, die ja die integrierte Form der Differentialgleichung

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{2} k/y \quad (4)$$

darstellt, also die Verdickung der Schicht umgekehrt proportional ihrer Dicke und proportional dem Konzentrationsgefälle in ihr bedeutet. Daß es sich jedoch sicher nicht um eine Diffusion des Ag^+ -Ions vom Ausgangskristall aus durch das Gitter des Produkts nach dem äußeren Rand der Außenschicht handeln kann, geht ohne weiteres aus den niedrigen Versuchstemperaturen hervor, bei denen Gitterdiffusion noch in keinem der beiden Reaktionsprodukte möglich ist. Es muß vielmehr angenommen werden — und der mikroskopische Augenschein (Abb. 1–8) bestätigt das —, daß die beiden Schichten des Reaktionsprodukts porös sind und daß es sich um eine freie Diffusion

der Silberionen und/oder des Reagens durch die Poren dieser Schicht handelt. Der Temperaturkoeffizient von rund 5 kcal/Mol bestätigt diese Auffassung; z. B. beträgt die scheinbare Aktivierungsenergie der Diffusion von 0,35 n *HCl* in Wasser 4 kcal/Mol⁷, die von 1 n *KBr* und 0,1 n *KCl* nach Angaben im Landolt-Börnstein um 5,5 kcal/Mol.

Die einzige Tatsache, die durch diese Auffassung nicht ohne Zusatz-Hypothesen verständlich gemacht werden kann, ist die, daß das Schichtwachstum nach innen und außen in keinerlei Beziehung zueinander zu stehen scheint. Ebenso wie in Abb. 9 und 10 beide Werte schwanken, so schwanken sie auch von Versuch zu Versuch, und dennoch gilt für die Summe beider streng das Parabelgesetz. Ein schwankendes Verhältnis der beiden Schichtdicken bedeutet aber schwankende Porosität beider, auch dem Augenschein nach in ihrer Sekundärstruktur verschiedenartiger Schichten. Es ist daher überraschend, daß trotzdem in jedem Augenblick die beiden Porositäten und Schichtdicken miteinander einen konstanten effektiven Gesamtdiffusionskoeffizienten hervorbringen. Mit dem hierzu zu fordernden zusätzlichen Mechanismus hängt wohl auch die ungewöhnliche Konzentrationsabhängigkeit der Anlaufkonstanten (Gl. 2 oder 3) zusammen.

Trotz dieser unerklärten Einzelheit darf aber nicht daran gezweifelt werden, daß die Geschwindigkeit durch eine Diffusion in der Porenlösung innerhalb der Anlaufschichten bestimmt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Untersuchung unterstützte, und der Alexander von Humboldt-Stiftung, die dem einen von uns ihre Durchführung ermöglichte, sei unser herzlicher Dank zum Ausdruck gebracht.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

⁷ W. A. JAMES und A. R. GORDON, J. chem. Physics 7 (1939) 963, zit. nach W. JOST, Diffusion, New York, Academic Press. 1952.

Über ein Meßverfahren zur kontinuierlichen Beobachtung von Diffusionsvorgängen in festen Körpern

Von

W. KARGER

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. 9. 57)

Zusammenfassung

Es wird über eine Methode zur Untersuchung der Diffusion in festen Körpern berichtet, die die bei dem Vermischungsprozeß auftretende Schwerpunktsverlagerung innerhalb des Probenkörpers zur Grundlage hat. Eine Thermo- waagenanordnung, die mit dem Probenkörper eine starre Verbindung besitzt, gestattet eine kontinuierliche Registrierung dieser Schwerpunktsverschiebung, so daß das Fortschreiten des Diffusionsprozesses ständig verfolgt werden kann. Eine Durchrechnung ergibt, daß der Waagenausschlag auch bei konzentrations- abhängigem Diffusionskoeffizienten eine lineare Funktion der Diffusionszeit ist. Es können so Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10^{-4} – 10^{-8} [cm²/sec] bestimmt werden.

Die gebräuchlichen Verfahren zur Untersuchung der Diffusion in festen Körpern haben meistens zum Ziel, die Konzentration der einen oder der anderen Komponente in Abhängigkeit von der jeweiligen Eindringtiefe zu bestimmen. Der durch das 1. FICKsche Gesetz eingeführte Diffusionskoeffizient gibt ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich der Vermischungsprozeß vollzieht. Oft ist eine Glühbehandlung über längere Zeiten nötig, damit meßbare Effekte erhalten werden. Sind experimentell die Bedingungen für die bekannte Auswertung nach BOLTZMANN erfüllt, so läßt sich der Diffusionskoeffizient überdies als Funktion der Konzentration errechnen.

Die verschiedensten chemischen und physikalischen Methoden sind für die erforderlichen Konzentrationsbestimmungen entwickelt worden; in den wenigsten Fällen lassen sich die Messungen jedoch bei der Glühtemperatur selbst und ohne Zerstörung des Probenkörpers ausführen. Bei einer verwandten Festkörperreaktion, der Oxydation von Metallen, hat man das allmähliche Wachsen des Oxydfilms durch

eine Beobachtung der zeitlichen Gewichtszunahme der Proben stetig verfolgen können und dann daraus das Zeitgesetz des Anlaufvorganges ermittelt. In diesem Fall kommt die eine Komponente aus der umgebenden Gasphase und macht sich an der benutzten Thermowaage erst bei der Ausbildung der Deckschicht bemerkbar. Bei den hier erwähnten Diffusionsvorgängen finden dagegen — wenn Sublimations-effekte vernachlässigbar sind — keine Gewichtsveränderungen der Probenkörper statt, da beide Reaktionspartner von vornherein im festen Zustand vorliegen.

Gerade diese Gewichtskonstanz gibt nun die notwendige Voraussetzung für eine Untersuchungsmethode zur Diffusion, die sich ebenfalls einer Thermowaage bedient. Man muß dazu in Betracht ziehen, daß der Vermischungsprozeß stets zu einer mehr oder minder großen Schwerpunktsverlagerung innerhalb der Diffusionsprobe führt. Will man diesen Effekt mit einer Waagenanordnung bestimmen, so ist offensichtlich eine *starre* Verbindung von Probe und Waagenkörper nötig.

In dieser Arbeit sollen nun die experimentellen und theoretischen Grundlagen eines Waagenmeßverfahrens hergeleitet werden, das — unter gewissen Bedingungen — die Möglichkeit bietet, Diffusionsvorgänge mit Koeffizienten von 10^{-4} bis 10^{-8} [cm^2/sec] stetig zu verfolgen. Das Meßprinzip ist hierbei die Ausnutzung der durch den Ausgleichsprozeß bewirkten Schwerpunktsverschiebung.

Diskussion des Meßverfahrens

An einer Pendelwaage, deren eine Balkenhälfte als Reiterlineal ausgebildet ist, sollen sich 2 Reiter vom Gewicht g_1 und g_2 im Abstand δ voneinander befinden (siehe Abb. 1).

Zwei weitere Reiter im Gewicht $g'_1 = g_1$ und $g'_2 = g_2$ sollen an einer anderen Stelle des Balkens angebracht und ebenfalls um die Strecke δ voneinander entfernt sein.

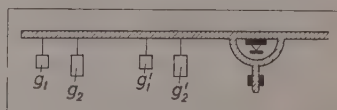


Abb. 1

Eine Platzvertauschung der beiden Reiter g_1 und g_2 erzeugt dann an der Waage ein Drehmoment

$$w = (g_2 - g_1) \delta.$$

Die Absolutbeträge der Entfernungen, die die Reiter zur Waagenschneide hin haben, interessieren hierbei nicht, da in den obigen Ausdruck allein die Entfernungsdifferenz, nämlich der gegenseitige

Abstand δ , eingeht. Eine Platzvertauschung von g_1' und g_2' bewirkt daher einen ebenso großen Ausschlag w . Denkt man sich eine Anzahl solcher Reiterpaare in der beschriebenen Weise angebracht und nimmt man in der Zeit von $t = 0$ bis $t = t$ gerade N Vertauschungen in der Zeiteinheit vor, so ist der resultierende Ausschlag der Waage

$$W = \sum w = N \cdot (g_2 - g_1) \cdot \delta \cdot t.$$

Die einfachste Modellvorstellung, die man sich von dem Prozeß der Diffusion in festen Körpern machen kann, ist die Auffassung eines direkten Platzwechsels der diffundierenden Atome im Gitter. Die Abb. 2

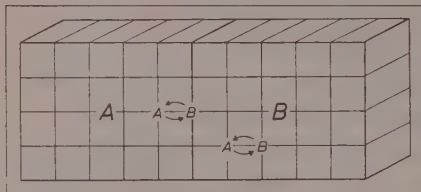


Abb. 2

gibt eine schematisierte Darstellung einer Diffusionsprobe; im linken Halbblock sollen zunächst alle Gitterplätze mit Atomen der Sorte A, im Teilblock rechts alle Plätze mit B-Atomen besetzt sein. Der einsetzende Platzwechsel von A- und B-Atomen ist angedeutet.

Der mittlere Atomabstand sei für beide Atomsorten gleich und werde mit δ bezeichnet; im Schema hat man dann ein kubisch-primitives Gitter mit δ als der Gitterkonstanten.

Es werde nun eine starre Verbindung eines solchen Diffusionsblocks mit dem Balken einer Hebelwaage hergestellt; eine mögliche Ausführungsform zeigt Abb. 3 auf der nächsten Seite. Entsprechend dem beschriebenen Beispiel der Reitervertauschung müßte sich mit dem Einsetzen des Diffusionsvorgangs der Ausschlag der Waage in der Zeit von $t = 0$ bis $t = t$ ergeben zu

$$W = N \cdot (m_A - m_B) \cdot t \cdot \delta \quad [g \cdot cm],$$

wenn N die Anzahl aller Platzwechsel $A \rightleftharpoons B$ darstellt, die in der Zeiteinheit in Diffusionsrichtung erfolgt sind und *effektiv zur Vermischung* beigetragen haben, und m_A, m_B die Gewichte der Atome A bzw. B bedeuten.

Die Waage registriert somit bei bekannten m_A, m_B und δ die Gesamtzahl der für den Ausgleichsprozeß wirksamen Platzwechsel $A \rightleftharpoons B$. Wäre N zeitlich unabhängig, so würde eine Auftragung von W als Funktion von t eine Gerade darstellen. Ist N jedoch eine Zeitfunktion, so muß die obige Gleichung differentiell geschrieben werden

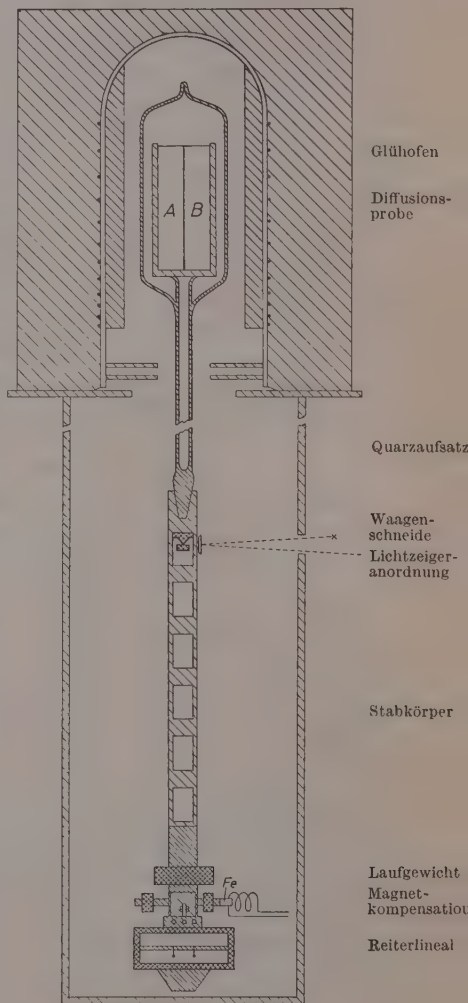
$$\frac{dW}{dt} = N(t) \cdot (m_A - m_B) \cdot \delta$$

und der lineare Charakter geht verloren. Eine Überlegung zeigt: Wenn nach genügend langer Zeit die Vermischung vollzogen ist, muß N offenbar auf Null zurückgegangen sein. Demnach ist N sicherlich eine Zeitfunktion; die Frage ist jedoch, ob im Anfangsstadium der Diffu-

Abb. 3. Thermowaage

Beschreibung der Apparatur

Eine Stabwaage trägt einen längeren, allseitig geschlossenen Quarzaufsatz, der in einen Glühofen hineinreicht. Der Quarzkolben dient zur Aufnahme der Diffusionsprobe innerhalb einer kastenartigen Halterung und kann gegebenenfalls evakuiert oder mit einem Schutzgas gefüllt werden. Der Waagenkörper besteht aus einem Hartaluminiumrohr, in das zur Gewichtsersparnis fensterartige Löcher eingefleht sind. Die Achtschneide kann eine Belastung bis 500 g aufnehmen. Auf das untere Ende des Waagenrohrs ist ein Gewinde aufgeschnitten, auf dem ein Laufgewicht verstellt werden kann, so daß die Lage des Schwerpunktes des Waagensystems entsprechend der jeweiligen Probenlast verändert werden kann. Zwei seitlich angebrachte Laufgewichte ermöglichen einen groben Ausgleich von Gewichtsverlagerungen quer zur Waagenschneide. Eine magnetische Kompensationseinrichtung erlaubt, feinere Abgleichungen vorzunehmen, ohne die Waage zu berühren. Zur Eichung dienen zwei verschieden schwere Reitergewichte (0,3 und 0,1 g), die auf einem Reiterlineal angebracht sind. Das untere Ende des Reiterlineals ist als Dämpfungsscheibe für eine Wirbelstrombremse ausgebildet (der Dämpfungsmagnet ist in der Zeichnung der Übersichtlichkeit halber fortgelassen worden). Die fertig justierte Apparatur hat dann die Eigenschaften eines hochempfindlichen physikalischen Pendels mit regulierbarer Schwingungsdauer.



sion — wenn der Mischungsbereich noch weit von den Blockenden entfernt liegt — die zeitliche Abhängigkeit von N merklich wird.

Grundsätzlich kann eine Waage der beschriebenen Art nur Schwerpunktsverlagerungen innerhalb des Probenblocks anzeigen. Eine darauf basierende Berechnung der Platzwechselzahl N ist offensichtlich nur dann exakt, wenn die beobachtete Schwerpunktsverschiebung allein durch den Austausch verschieden schwerer Atomsorten bedingt ist und nicht etwa von eventuellen allmählichen Veränderungen der Proben dimensionen herrührt. Ist das Probenmaterial geringfügig plastisch, so kann eine kastenartige feste Halterung die nötige Volumenkonstanz erzwingen. Ist andererseits die Probe genügend starr,

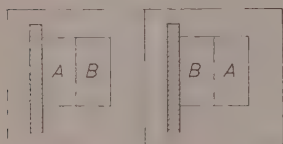


Abb. 4

so muß man in Betracht ziehen, daß eine Verlängerung bzw. Verkürzung des Blocks eintreten kann, wenn der mittlere Atomabstand δ im A - und B -Gebiet unterschiedlich ist und im Diffusionsbereich δ sich mit dem jeweiligen Konzentrationsverhältnis ändert. Dann ist eine einseitige Probenbefestigung zweckmäßig, wobei

entweder der Halbblock A oder B an der Halterung anliegt (siehe Abb. 4).

Stellt man nun 2 Versuche (AB und BA) unter gleichen Bedingungen an und beobachtet zu gleichen Zeiten t , so gilt, wenn man die erfolgte Verlängerung mit $\varepsilon(t)$ bezeichnet und H_A bzw. H_B das Gewicht der Halbblocke A bzw. B bedeuten:

$$W_{AB}(t) = (m_A - m_B) \delta \int_{t=0}^{t=t} N(t) dt + H_B \cdot \varepsilon(t)$$

$$W_{BA}(t) = (m_B - m_A) \delta \int_{t=0}^{t=t} N(t) dt + H_A \cdot \varepsilon(t).$$

H_A und H_B können vor der Fertigung der Diffusionsprobe bestimmt werden. Da der Ort der Ausdehnung im Diffusionsbereich liegt, der seinerseits klein gegen die Länge des Halbblocks ist, so wird praktisch jeweils der in der Zeichnung rechte Halbblock bewegt werden, während der linke an der Halterung anliegende Teil fixiert bleibt. Aus der resultierenden Beziehung

$$W_{AB}(t) + W_{BA}(t) = (H_A + H_B) \cdot \varepsilon(t)$$

kann ε als Funktion der Zeit bestimmt werden und zur weiteren Korrektur dienen.

Als Elementarprozeß der Diffusion war eingangs ein direkter Platzwechsel $A \rightleftharpoons B$ in einem kub.-prim. Gitternetzwerk postuliert worden. Diese Auffassung ist jedoch nur eine gedankliche Hilfsvorstellung und gibt keine Aussage über den tatsächlichen Diffusionsmechanismus in der realen Gitterstruktur des betr. Festkörpers, in der noch Gitterleerstellen im Temperaturgleichgewicht vorhanden sind, die Besetzung von Zwischengitterlagen möglich ist und überdies kompliziertere Gitterstörungen (wie z. B. Versetzungen) auftreten können. In die bisher abgeleiteten Gleichungen ist letztlich nur die Annahme eingegangen, daß innerhalb jeder noch meßbaren Zeitspanne ebensoviele A -Atome eine zur Vermischung beitragende Verrückung um δ erfahren haben wie B -Atome in der Gegenrichtung. Aus diesem Grund genügte die Angabe einer einzigen Zahl N als Maß der Austauschgeschwindigkeit. Ob die Bewegungen der beiden Teilchenflüsse nun tatsächlich in dieser Weise gekoppelt sind oder aber unabhängig voneinander verlaufen, läßt sich nicht von vornherein angeben. Allgemeiner ist also anzusetzen, um auch die letztere Möglichkeit zu erfassen:

$$W_{AB}(t) = \delta \int_{t=0}^{t=t} (N_A m_A - N_B m_B) dt + H_B \cdot \varepsilon(t)$$

$$W_{BA}(t) = \delta \int_{t=0}^{t=t} (N_B m_B - N_A m_A) dt + H_A \cdot \varepsilon(t)$$

N_A bedeutet nun die Anzahl der Verrückungen von A -Atomen um δ , die pro Zeiteinheit in Richtung auf die B -reiche Seite erfolgt sind; entsprechend ist N_B definiert. Im Gegensatz zum früheren Befund würde die Waage auch bei $m_A \approx m_B$ und $\varepsilon = 0$ (für alle t) noch einen Ausschlag anzeigen, der von der Größe der Differenz ($N_A - N_B$) abhängig wäre.

Eine Überlegung zeigt, daß die Annahme $\varepsilon(t) = 0$ nicht ohne weiteres erfüllbar ist, auch dann nicht, wenn man von den besprochenen Gitteraufweitungseffekten absieht. Der wirkliche Diffusionsmechanismus im Realgitter möge z. B. über Fehlstellen vermittelt werden, um deren Besetzung A - und B -Atome jeweils konkurrieren. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten $N_A/N_A + N_B$ und $N_B/N_A + N_B$ werden dann im allgemeinen verschieden sein. Selbst unter der einfachsten und ziemlich willkürlichen Annahme, daß die Leerstellendichte an-

fangs überall im Block gleich sei, muß bei $N_A \neq N_B$ mit wachsender Diffusionszeit auf der einen Seite des Mischungsbereichs eine Verringerung, auf der anderen eine Erhöhung der Leerstellendichte (gegenüber ihrem Anfangswert) sich einstellen. Man kann nun die weitere Bedingung einführen, daß innerhalb der Probe — an den Versetzungsgrenzen — Quellen und Senken für Leerstellen vorhanden sind, die den „Sollwert“ so schnell einregulieren, daß sich zu keiner Zeit während des Prozesses ein Leerstellengradient ausbilden kann. Nur dann kann man eine Erhaltung des Probenvolumens erwarten. Fehlt diese Regulierung durch die Wanderung von Versetzungen mehr oder weniger oder erfolgt sie nicht ausreichend schnell, so wird der jetzt vorhandene Leerstellengradient die Triebkraft für eine Rückdiffusion der Leerstellen abgeben und seinerseits auf die Geschwindigkeit der Teilchenflüsse einwirken. Hinzu kommt, daß eine Leerstellenanhäufung eine effektive Verminderung der Diffusionsfläche bedeutet; damit wird F im Diffusionsbereich ortsabhängig. Schließlich kann im Häufungsbereich der Leerstellen die „Mikroporosität“ so groß werden, daß ein Abbau von Gitterebenen stattfindet; der Gegenprozeß — ein An- und Zwischenbau der überzähligen Atome in neuen Gitterebenen — wird in der anderen Hälfte der Diffusionszone auftreten müssen.

Für die Beurteilung des zu erwartenden Waagenausschlages ist der letztgenannte Effekt von besonderer Bedeutung. Denn die Waage wird als $\varepsilon(t)$ nun die Differenz der Zahl der (quer zur Diffusionsrichtung) abgebauten zur Zahl der zwischengebauten Gitterebenen anzeigen. Wenn der Ausdehnungsvorgang gegenüber dem Schrumpfungsvorgang noch einen anderen Zeitrhythmus zeigt und gegebenenfalls zeitlich unstetig verläuft, so kann die kontinuierliche Beobachtung von ε einen Einblick in die Kinetik dieser Gitterbauprozesse geben. Über solche Beobachtungen war in einer früheren Arbeit* berichtet worden. Bei dem dort gewählten System (Metallpaar Silber-Gold) lag der Sonderfall vor, daß der durch den eigentlichen Atomaustausch verursachte Waagenausschlag sich am Instrument bei der gewählten Diffusionstemperatur noch nicht bemerkbar machte, so daß die Probenveränderung ε als Funktion der Zeit unmittelbar verfolgt werden konnte.

Es soll nun der Fall $N_A = N_B = N$ erneut betrachtet werden. Offenbar muß die Platzwechselzahl N in einen Zusammenhang mit dem

* W. KARGER, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 119 und 12 (1957) 8 sowie Dissertation Göttingen Februar 1957.

Diffusionskoeffizienten D gebracht werden können, da beide Größen ein Ausdruck für die Vermischungsgeschwindigkeit sind.

Eine geeignete Behandlung des Problems ist über die Kontinuums-theorie der Diffusion möglich. Es ist zweckmäßig, vom 2. Fickschen Gesetz mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten D aus-
zugehen:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \left(\frac{dD}{dc} \right) \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2,$$

wobei c die Konzentration (gemessen als Anzahl der Mole pro cm^3) einer Stoffkomponente bedeuten soll. Als Rand- und Anfangsbedin-
gungen sollen gelten:

1. Alle durch die Diffusion verursachten Veränderungen treten nur in einer Dimension, der x -Richtung, auf.
2. Beide Halbräume sollen so lang sein, daß keine Konzentrations-
änderungen an den Enden merklich sind. In Strenge wird dies nur für unendlich lange Halbräume gelten.

$$c = c_+ \text{ für } x = +\infty \quad \text{und alle } t > 0$$

$$c = c_- \text{ für } x = -\infty \quad \text{und alle } t > 0$$

$\frac{dc}{dx} = 0$ für $x = \pm \infty$ und alle t ; ebenso sollen die beiden
folgenden Ableitungen nach x an den Unendlichkeitsstellen ver-
schwinden.

3. Zu Beginn der Diffusion bestand ein scharfer Konzentrations-
sprung von c_- zu c_+ an der Stelle $x = 0$,

$$\text{für alle } x < 0 \text{ war } c = c_- \text{ für } t = 0$$

$$\text{für alle } x > 0 \text{ war } c = c_+ \text{ für } t = 0.$$

4. Mit der Vermischung sollen keine Volumenänderungen verbunden
sein, d. h. es wird gefordert $\frac{\partial(c_A + c_B)}{\partial x} = 0$ für alle t .
5. Der Diffusionskoeffizient soll entweder konstant sein oder allein
von der Konzentration abhängen (also nicht etwa auch noch
explizit von der Zeit!):

$$D = \text{const. bzw. } D = D(c).$$

6. Für die Konzentration sei hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von
Ort und Zeit angenommen:

$c = c(\lambda)$ mit $\lambda \equiv \frac{x}{\sqrt{t}}$; ebenfalls sollen Rand- und Anfangsbedin-
gungen in λ ausdrückbar sein.

Dann haben Auftragungen der Konzentration einer Komponente als Funktion der Eindringtiefe für eine bestimmte Diffusionszeit t etwa die folgende Gestalt:

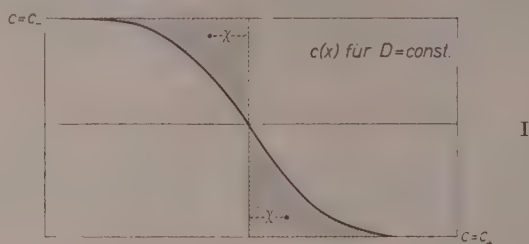


Abb. 5

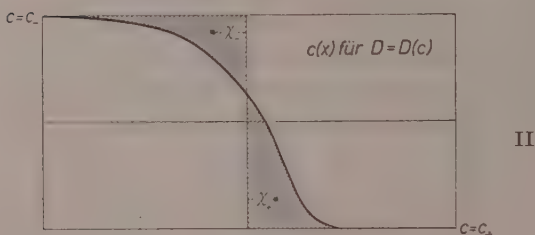


Abb. 6

Für das Diagramm I (gezeichnet für den Fall $D = \text{const.}$) gilt: $c(x=0) = c_0 = \frac{c_- + c_+}{2}$ für alle $t > 0$; die beiden schraffierten Flächen sind einander gleich und lassen sich durch eine Drehung zur Deckung bringen.

Für das Diagramm II (gezeichnet für den Fall $D = D(c)$) gilt: $c(x=0) = c_0$ für alle $t > 0$; jedoch ist $c_0 \neq \frac{c_- + c_+}{2}$. Obwohl die beiden Flächenstücke nunmehr wesentlich verschiedene Gestalt haben, muß ihr Flächeninhalt dennoch gleich sein, da sonst die Teilchenzahl der betrachteten Komponente nicht konstant geblieben wäre.

Für den gesuchten Ausschlag der Waage infolge des Diffusionsprozesses ist dann ein Produktausdruck aus den folgenden Größen bestimmend:

1. die Menge S_+ bzw. S_- , gemessen als die Anzahl der Teilchen, die von $t = 0$ bis $t = t$ durch die anfängliche Grenzfläche in den positiven bzw. negativen Halbraum eingewandert ist (wegen der Konstanz der Teilchenzahl ist $S_+ = S_- \equiv S$),

2. der Abstand χ_+ bzw. χ_- , den der Mittelpunkt der Konzentrationsverteilung der betreffenden Menge von der anfänglichen Grenzfläche nach der Zeit t hat (für $D = \text{const.}$ ist $\chi_- = \chi_+$),
3. die Differenz der Atomgewichte von A und B .

Bei einer Diffusionsfläche von $F [\text{cm}^2]$ ist für den Ausschlag der Waage somit anzusetzen, wenn M_A und M_B die Atomgewichte der Komponenten bedeuten:

$$W = (\chi_+ + \chi_-) \cdot S \cdot (M_A - M_B) \cdot F.$$

Es werde zunächst der Fall $D = \text{const.}$ betrachtet. Die analytische Darstellung der Konzentrationsverteilung für eine Diffusionszeit $t > 0$ hat dann die bekannte Form

$$c(x) = c_0 (1 - \varphi)$$

mit dem Fehlerintegral

$$\varphi = \varphi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta.$$

Die Ableitung nach x lautet:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{dc}{d\eta} \frac{d\eta}{dx} = -\frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \text{ und es ist } \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}},$$

d. h. die Tangente an den Wendepunkt der $c(x)$ -Kurve schneidet die Abszisse im Abstand $\frac{1}{2} \pi \cdot D \cdot t$ vom Nullpunkt.

Für die Stromdichte j (an der Stelle $x = 0$) läßt sich dann schreiben

$$j_{(x=0)} = -D \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Die durch den Probenquerschnitt F in der Zeit t in den positiven Halbraum eingewanderte Menge S ist dann

$$S = F \int_{t=0}^{t=t} j_{(x=0)} dt = F \cdot c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t t^{-1/2} dt = 2 \cdot F \cdot c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Andererseits gilt auch für S :

$$S = F \int_{x=0}^{x=+\infty} c(x) dx, \quad \text{also ist} \quad \int_{x=0}^{x=+\infty} c(x) dx = 2 c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Der Mittelpunkt dieser Menge hat von der Ebene durch den Nullpunkt einen Abstand:

$$\chi = \frac{\int_{x=0}^{x=+\infty} c(x) x dx}{\int_{x=0}^{x=+\infty} c(x) dx}, \quad \text{es ist also noch der Zähler dieses Quotienten zu bestimmen.}$$

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} c(x) x dx &= \int_0^{\infty} c_0 (1 - q) x dx = c_0 \int_0^{\infty} (1 - q) \cdot 4 Dt \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} d\left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}}\right) \\ &= 4 Dt c_0 \int_0^{\infty} (1 - q) \eta d\eta \quad \left(\text{wobei } \eta = \frac{x}{2 \sqrt{Dt}}\right). \end{aligned}$$

Das Integral $\int_0^{\infty} (1 - q) \eta d\eta$ hat den Wert $\frac{1}{4}$, wie man durch zweimalige partielle Integration leicht beweist. Somit ist

$$\int_0^{\infty} c(x) \cdot x \cdot dx = c_0 \cdot D \cdot t.$$

Damit ergibt sich der Mittelpunktsabstand χ :

$$\chi = \frac{c_0 D t}{2 c_0 \cdot \int_0^{\infty} \frac{x}{\sqrt{Dt}} dx} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi D t}.$$

Wie bereits erwähnt, schneidet die Tangente an den Wendepunkt der $c(x)$ -Kurve die Abszisse in $x = \frac{1}{2} \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}$; χ hat demnach gerade den halben Wert, der somit leicht zeichnerisch zu finden ist.

Damit sind alle notwendigen Diskussionen zur Bestimmung des Waagendrehmomentes W durchgeführt. Berücksichtigt man noch durch einen Faktor 2 den Beitrag, den die Diffusion im negativen Halbraum ergibt, so hat man als Resultat

$$W = F(c_- - c_+) \cdot D \cdot t \cdot (M_A - M_B).$$

Wie zu erwarten, ist der Waagenausschlag zunächst einmal proportional der Diffusionsfläche, dem anfangs gewählten Konzentrationsabfall sowie dem Unterschied der Atomgewichte der Komponenten. Für die praktische Messung besonders vorteilhaft ist jedoch die ebenfalls bestehende Proportionalität mit dem Diffusionskoeffizienten D und der Versuchsdauer t . Im allgemeinen haben Verfahren zur Bestimmung von D die Messung der $c(x)$ -Kurve zum Ziel, wobei das Wurzelgesetz der Diffusion längere Versuchszeiten bedingt. Hier wirkt sich

günstig aus, daß einerseits die Menge der eindiffundierenden Atome $\sim \sqrt{D \cdot t}$ anwächst, andererseits die $\sim \sqrt{D \cdot t}$ zunehmende Eindringtiefe den an der Waage wirksamen Hebelarm verlängert. Beide Faktoren „fallen ins Gewicht“, so daß sich eine lineare Beziehung ergibt.

Aus der Neigung des (möglichst kontinuierlich) aufgenommenen $W(t)$ -Diagramms kann D sofort errechnet werden; wegen des linearen Charakters der Meßkurve ist es unwesentlich, in welchem Stadium des Prozesses man mit der Beobachtung beginnt, sofern sich der Diffusionsbereich noch genügend weit von den Probenenden entfernt befindet.

Eine Abschätzung mit Zahlenwerten soll einen Überblick über die Verwendbarkeit des Verfahrens geben. Die Waage wird ein Drehmoment von $5 \cdot 10^{-4}$ [g · cm] (entsprechend einer Reiterverschiebung eines 5 mg-Gewichts um 1 mm auf dem Reiterlineal) auch bei höherer Temperatur und einer Probenlast von ca. 200 g als Ausschlag um mindestens einen Skalenteil erkennen lassen. Bei einer angenommenen Versuchsdauer von einigen Stunden (ca. 10^4 sec.) sollte das gesamte in dieser Zeit erzeugte Drehmoment W z. B. das 20fache, d. h. $1 \cdot 10^{-2}$ [g · cm], betragen, damit die Steigung der Meßgeraden mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden kann. Der Probenquerschnitt F wird zwischen 10 und 100 [cm²] liegen können. Die Konzentrationsdifferenzen dürften Werte von $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ [Anzahl der Mole/cm³] haben; der Unterschied der Atomgewichte ist sehr abhängig von der Wahl des Systems, im allgemeinen wird $(M_A - M_B)$ ungefähr 10 bis 100 g betragen.

Wie man sieht, sind Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^{-4} – 10^{-8} [cm² · sec] der Messung zugänglich.

Für die Beobachtung von Diffusionsvorgängen in Ionenkristallen, z. B. in $\beta\text{-Ag}_2\text{S} \longleftrightarrow \text{Cu}_2\text{S}$ oder $\alpha\text{-AgJ} \longleftrightarrow \text{CuJ}$, wo innerhalb eines starren Wirtsgitters sich die leichtbeweglichen Ionenarten austauschen können, ließe sich das Waagenverfahren vermutlich gut anwenden.

Grundsätzlich ist auch die Messung einer Diffusion von (stabilen) Isotopen möglich; die Differenz $(M_A - M_B)$ wird zwar dann eine einstellige Zahl sein, andererseits sind keine Störungen durch diffusionsbedingte Volumenänderungen zu erwarten. Man wird, da meist nur geringe Mengen an wägbarem Isotopenmaterial zur Verfügung stehen werden, zweckmäßig eine Ausführung der Apparatur im Mikrowaagenbereich benutzen. Gegebenenfalls ließe sich die effektive Diffusionsfläche durch eine Anordnung in mehreren Lagen, die jeweils durch eine

Zwischenschicht (etwa aus Glimmer oder Wolframblech) voneinander getrennt sind, noch erhöhen (siehe Abb. 7). Schließlich wäre daran zu denken, daß sich das Verfahren auch zur Verfolgung der Diffusion in Flüssigkeiten eignen könnte, wenn man die Konvektion verhindert und als Halbräume zwei Fritten verwendet.

Auch die zu Anfang gestellte Frage hat nunmehr ihre Beantwortung gefunden, ob nämlich die Platzwechselzahl N eine Zeitabhängigkeit aufweist. Für unendlich lange Halbräume gilt streng

$$\int_{t=0}^{t=t} N(t) dt = N \cdot t.$$

Erst der Einfluß endlicher Probendimensionen hebt die Konstanz auf und bewirkt die allmähliche Verminderung von N .

Die gesuchte Relation zwischen D und N ergibt sich leicht aus der Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für W . Es ist

$$\begin{aligned} N \cdot (m_A - m_B) \delta \cdot t &= W \\ &= F \cdot D \cdot (c_- - c_+) \cdot t \cdot (M_A - M_B). \end{aligned}$$

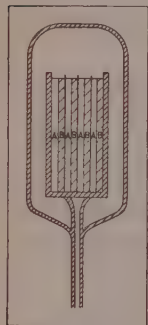


Abb. 7

Der Einfachheit halber soll $c_+ = 0$ gesetzt werden. Nun ist $1/\delta^3$ die Anzahl der Gitterpunkte in der Volumeneinheit; bezeichnet man mit L die LOSCHMIDTSche Zahl, so ist $L \cdot c_-$ die Anzahl der betr. Teilchenart in der Volumeneinheit. Im Idealfall besetzt zu Beginn der Diffusion jedes Teilchen davon einen Gitterpunkt, so daß gilt:

$$L \cdot c_- = 1/\delta^3 \quad \text{und wegen} \quad L \cdot (m_A - m_B) = (M_A - M_B)$$

resultiert somit

$$N \cdot \delta^4 = F \cdot D.$$

Zahlenbeispiel:

$$D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ [cm}^2\text{/sec]}$$

$$F = 10 \text{ [cm}^2\text{]}$$

$$\delta = 4,9 \cdot 10^{-8} \text{ [cm]}.$$

Dann ergibt sich für $N \approx 6 \cdot 10^{23} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$; d. h. etwa 1 Mol Atome A führen in der Sekunde mit einem B -Atom im Probenblock einen zur Vermischung führenden Platzwechsel aus. — bei genügend langen Proben unabhängig vom Fortschreiten des Diffusionsprozesses.

Es werde nun der Fall $D = D(c)$ betrachtet. Da dann die Mittelpunktsabstände der Konzentrationsmengen in den beiden Halbräumen verschieden groß sind, ist eine getrennte Berechnung für χ_+ und χ_- nötig. Zunächst soll der Ausdruck $\chi_+ \cdot S$ berechnet werden.

Die Transformation

$$C_+(x) \equiv c(x) - c_+$$

ist vorteilhaft. Ihr geometrischer Sinn ist eine Nullpunktverschiebung der Konzentrationsfunktion längs der Ordinatenachse. Für $x \rightarrow +\infty$ wird $C_+(x)$ stärker als jede Potenz gegen Null gehen.

Dann lauten die Definitionen für χ_+ und S :

$$\chi_+ \equiv \frac{\int_{x=0}^{x=+\infty} C_+(x) \cdot x \cdot dx}{\int_{x=0}^{x=+\infty} C_+(x) dx} \quad \text{und} \quad S \equiv \int_{x=0}^{x=+\infty} C_+(x) dx.$$

Das allein interessierende Produkt beider Größen hat dann die einfache Gestalt:

$$\chi_+ \cdot S = \int_{x=0}^{x=+\infty} C_+(x) \cdot x \cdot dx = \int_{x=0}^{x=+\infty} c(x) \cdot x \cdot dx - c_+ \int_{x=0}^{x=+\infty} x dx.$$

Eine Integration nach Teilen liefert:

$$\begin{aligned} \chi_+ \cdot S &= c(x) \cdot \frac{x^2}{2} \Big|_{x=0}^{x=+\infty} - \int_{x=0}^{x=+\infty} \frac{x^2}{2} \frac{dc}{dx} dx - c_+ \cdot \frac{x^2}{2} \Big|_{x=0}^{x=+\infty} \\ &= - \int_{x=0}^{x=+\infty} \frac{x^2}{2} \frac{dc}{dx} dx + C_+(x) \frac{x^2}{2} \Big|_{x=0}^{x=+\infty}. \end{aligned}$$

Der letzte Term verschwindet wegen $\lim_{x \rightarrow 0} C_+(x) \cdot \frac{x^2}{2} = 0$ für $x \rightarrow 0$ oder $+\infty$.

Die Berechnung von $\chi_- \cdot S$ läßt sich analog durchführen. Mit der Transformation

$$C_-(x) \equiv c(x) - c_-,$$

deren geometrischer Sinn offensichtlich ist, ergibt sich für

$$\chi_- \cdot S = - \int_{x=-\infty}^{x=0} \frac{x^2}{2} \frac{dc}{dx} dx.$$

Die Zusammenfassung beider Ausdrücke ergibt:

$$\begin{aligned}
 (\chi_- + \chi_+) \cdot S &= - \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \frac{x^2}{2} \frac{dc}{dx} = - \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \frac{x^2}{2Dt} \cdot t \cdot D \frac{dc}{dx} \\
 &= + t \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \frac{x^2}{2Dt} j(x) dx.
 \end{aligned}$$

L. BOLTZMANN* hat gezeigt, daß eine Umformung der auf S. 95 aufgeführten allgemeinen Diffusionsgleichung in eine gewöhnliche nicht-lineare Differentialgleichung 2. Ordnung möglich ist. Bei Gültigkeit der bereits früher aufgestellten Rand- und Anfangsbedingungen hat diese Diff.-Gleichung (spezialisiert für eine bestimmte Zeit t) die Form

$$-\frac{x}{2t} dc = d \left(D \frac{dc}{dx} \right) = -dj.$$

Eine Multiplikation mit x ergibt unter Benutzung des 1. FICKschen Gesetzes:

$$-\frac{x^2}{2Dt} \cdot D \frac{dc}{dx} dx = + \frac{x^2}{2Dt} j dx = -x dj = j dx - d(j \cdot x).$$

Die Integration über alle x liefert:

$$\int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \frac{x^2}{2Dt} j dx = \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} j dx - j \cdot x \Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty}.$$

Der letzte Term verschwindet an den Unendlichkeitsstellen, da die Stromdichte j dort stärker als jede Potenz gegen Null geht.

Damit gilt:

$$\frac{1}{t} (\chi_+ + \chi_-) S = \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} \frac{x^2}{2Dt} j dx = \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} j dx = \int_{c=c_+}^{c=c_-} D(c) dc.$$

Die letztgenannten Beziehungen sagen aus:

Der Wert des Integrals über $D(c)$ ist unabhängig vom Fortschreiten des Diffusionsvorgangs, also zeitlich konstant. Ebenso erfährt der Flächeninhalt unterhalb der beiden Glockenkurven, die durch die Funktionen $j(x)$ bzw. $\frac{x^2}{2Dt} \cdot j(x)$ dargestellt werden (siehe Abb. 8), keine Änderung während des Prozesses. Eine bestehende Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bewirkt nur eine Ver-

* L. BOLTZMANN, Wiedemanns Annalen 53 (1894) 959.

zerrung der Glockenform; obwohl sich das Maximum der Kurven mit wachsender Zeit immer weiter von der Anfangslage ($x = 0$) entfernt, behält das Flächenintegral seinen Wert bei. Gezeigt wurde nun, daß auch das Produkt aus der in einen Halbraum eingewanderten Teilchenmenge und der Summe der beiden Abstände χ_+ und χ_- , noch dividiert durch die jeweilige Diffusionszeit, denselben konstanten Wert besitzt.

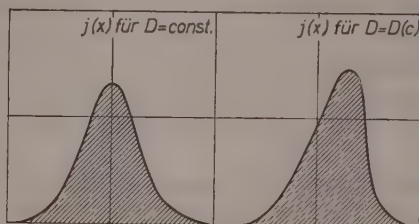


Abb. 8

Mit der Einführung eines mittleren Diffusionskoeffizienten

$$\bar{D} \equiv \frac{\int_{c_-}^{c_+} D(c) dc}{c_+ - c_-}$$

erhält man schließlich

$$(\chi_+ + \chi_-) \cdot S = \bar{D} \cdot t \cdot (c_- - c_+),$$

und die Endformel für den Waagenausschlag lautet

$$W(t) = F \cdot (c_- - c_+) \cdot \bar{D} \cdot t \cdot (M_A - M_B).$$

Anschaulich besagt das Ergebnis über die früheren Erörterungen hinaus: Für die Häufigkeit eines Teilchenaustauschs sind die Gitterkräfte der nächsten Atomnachbarn entscheidend. Das von Ort zu Ort und Zeit zu Zeit verschiedene Konzentrationsverhältnis einer „Platzwechselumgebung“ beeinflusst entsprechend die Austauschgeschwindigkeit. Ihr Mittelwert über den Konzentrationsbereich ist jedoch zeitlich konstant, so daß die lineare Zeitabhängigkeit des Waagendrehmoments ungestört bleibt.

In den bisherigen Ableitungen war ein (in Strenge unendlich) steiler Konzentrationsabfall zwischen c_- und c_+ angenommen worden. Es wäre jedoch von Vorteil, wenn man auf diese einschränkende Anfangsbedingung verzichten und statt dessen von einer beliebigen vorhandenen Konzentrationsverteilung ausgehen könnte.

Für die Beantwortung dieser Frage und für die Anregung zu der nachstehenden Beweisführung bin ich Herrn Prof. Dr. W. JOST besonders dankbar:

Zur Zeit $t = 0$ sei eine beliebige Konzentrationsverteilung im mittleren Blockbereich vorgegeben. An den Blockenden sollen für alle t die Konzentrationen c_- bzw. c_+ unverändert bleiben; im übrigen sollen der Einfachheit halber die auf S. 95 aufgestellten Bedingungen 1), 2), 4), 5), 6) gültig bleiben. Dann läßt sich für die Änderungsgeschwindigkeit des Waagendrehmoments zu einer bestimmten Zeit t , d. h. für den momentanen Gesamtimpuls, ansetzen:

$$\frac{dW}{dt} = \sum_i m_A v_{Ai}(x, t) - \sum_i m_B v_{Bi}(x, t),$$

wobei die Summenbildung sich über alle Teilchen A bzw. B erstreckt und v_{Ai} bzw. v_{Bi} die Geschwindigkeit eines Teilchens zur Zeit t ist. Man kann sich nun den gesamten Block zerlegt denken in einzelne Scheiben mit einem Volumen $F \cdot \Delta x$. Im v . Volumenelement $F \cdot \Delta x_v$ sei die Konzentration an A -Teilchen c_{Av} , ihre Anzahl dort $c_{Av} \cdot F \cdot \Delta x_v$, deren mittlere Geschwindigkeit mit \bar{v}_{Av} bezeichnet werde. Der Impulsbeitrag dieses Volumenelements ist dann gegeben durch

$$\frac{dW_v}{dt} = (m_A c_{Av} \bar{v}_{Av} + m_B c_{Bv} \bar{v}_{Bv}) F \cdot \Delta x_v.$$

Die Stromdichte j ist als Produkt aus örtlicher Konzentration und mittlerer Geschwindigkeit der Teilchen im betrachteten Volumenelement definiert:

$$j_{Av} = c_{Av} \bar{v}_{Av}.$$

Der Summierung über alle Volumenelemente entspricht eine Integration über die Länge des Blocks:

$$\frac{dW}{dt} = F \cdot m_A \cdot \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} j_A(x) dx - F \cdot m_B \cdot \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} j_B(x) dx.$$

Im Regelfall ist $j_A = j_B$; somit reduziert sich die Gleichung zu

$$\frac{dW}{dt} = F \cdot (m_A - m_B) \int_{x=-\infty}^{x=+\infty} j(x) dx = F \cdot (m_A - m_B) \cdot \int_{c_-}^{c_+} D(c) dc.$$

Da die rechtsstehenden Integrale nur Funktionen ihrer zeitunabhängigen Grenzen sind, ist der Gesamtimpuls zeitlich konstant. Das frühere Resultat ist damit wiedererhalten.

Eine praktische Konsequenz des Ergebnisses ist, daß man nun mit einer einzigen Probe bei verschiedenen Temperaturen messen kann. Sobald man die Steigung der $W(t)$ -Geraden bei einer Temperatur $T = T_1$ hinreichend genau erfaßt hat, gleicht man (nach Erwärmung der Probe auf die Temperatur T_2) zunächst den Waagenausschlag ab, der durch thermische Ausdehnungen bedingt ist, und bestimmt in der Folgezeit die neue Steigung von $W(t)$. Aus der Temperaturabhängigkeit von D kann schließlich die Aktivierungsenergie errechnet werden.

Herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. JOST für seine Anteilnahme und seine Förderung dieser Arbeit sowie Herrn Dr. H. J. OEL für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd, ein Stickstoff-Sauerstoff-Radikal mit Σ - Π -Übergang

Von

FRIEDRICH WAGENKNECHT

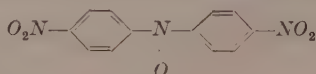
Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 7. 10. 57)

Zusammenfassung

Die nähere Betrachtung der Meßergebnisse von CAMBI und SZEGOE führt zu dem Befund, daß Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd bei Temperaturen unterhalb 187°K das magnetische Verhalten des Thermoradikals Stickoxyd zeigt. Dieses exzeptionelle Verhalten wird mit den elektrophilen Nitrogruppen, die in der Tieftemperaturform einen mesomeren Zustand verursachen, in Zusammenhang gebracht. Im Gegensatz dazu steht die analoge Dimethoxy-Verbindung, die sich bis zu den tiefsten Temperaturen magnetisch wie Stickstoffdioxid verhält.

Das von WIELAND und ROTH¹ dargestellte Stickstoff-Sauerstoff-Radikal



wurde von seinen Entdeckern als ein Derivat des Stickstoffdioxids aufgefaßt, mit 4wertigem Stickstoff formuliert und als Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd bezeichnet. In BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie wird diese Verbindung als Bis-[4-nitro-phenyl]-stickstoffoxyd registriert. Es ist eine prächtig kristallisierte dunkelrote Substanz, die monatelang haltbar ist und bei 109°C unter heftiger Zersetzung schmilzt.

Aus den magnetischen Messungen von CAMBI und SZEGOE² an einem Präparat mit dem Schmelzpunkt 109°C ergeben sich mit

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828 \sqrt{\chi^+ \cdot T} \quad (1)$$

¹ H. WIELAND und K. ROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 210.

² L. CAMBI und L. SZEGOE, Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, Rendiconti **66** (1933) 439; L. CAMBI, Gazz. chim. ital. **63** (1933) 579.

die magnetischen Momente in BOHRschen Magnetonen μ_0 in der Tabelle. Eine Rechnung mit den neuen PASCALSchen Inkrementen für den Diamagnetismus verändert das Bild nicht.

T ° K	CAMBI und SZEGOE		μ_{eff} μ_0		μ_{eff} gef.-theoret.
	$\chi_{mol} \cdot 10^{-6}$ gef.	$\chi^+ \cdot 10^{-6}$ diakorrigiert	gef.	theoret.	%
343	945	1087	1,727	1,732	- 0,2
291	1160	1293	1,735	1,732	+ 0,2
193	1760	1893	1,709	1,732	- 1,3
84	2550	2683	1,343	1,396	- 3,8

Im Temperaturbereich von 343 bis 193° K gilt in erster Näherung das CURIESche Gesetz, und die magnetischen Momente entsprechen dem Spin eines ungepaarten „odd“-Elektrons. In diesem Hochtemperaturbereich verhält sich das Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd analog wie die Dimethoxy-Verbindung, die schon mehrmals Gegenstand von Untersuchungen³ war, genau wie das NO_2 -Molekül im $^2\Sigma_{1/2}$ -Zustand (Elektronenseptett am Stickstoff⁴). Für den Dublett-Zustand gilt

$$\mu_{eff} = \sqrt{4s(s+1)}. \quad (2)$$

Mit $s = 1/2$ resultiert $\mu_{eff} = \sqrt{3} = 1,732 \mu_0$.

Für das bei 84° K stark von 1,73 μ_0 abweichende magnetische Moment geben CAMBI und SZEGOE keine Interpretation. Die folgende Rechnung zeigt nun, daß der Paramagnetismus der Dinitro-Verbindung bei 84° K dem Paramagnetismus von gasförmigem Stickoxyd entspricht.

Stickoxyd besitzt insgesamt elf Außenelektronen $\sigma^2 \sigma^2 \pi^4 \sigma^2 \pi$, und es ist, wie alle Gase mit ungerader Elektronenzahl, paramagnetisch. Ein molekulares „odd“-Elektron hat sowohl ein Spin- als auch ein Bahnmoment. Daher existiert Stickoxyd in zwei elektronenisomeren Zuständen: $^2\Pi_{1/2}$, der diamagnetische Grundzustand, und $^2\Pi_{3/2}$, der thermisch angeregte Zustand, der paramagnetisch ist. Die spektroskopische Aufspaltung beider Terme, ausgedrückt in der Wellen-

³ L. CAMBI, Gazz. chim. ital. **63** (1933) 579; F. GALAVICS, Helv. physica Acta **6** (1933) 555; H. KATZ, Z. Physik **87** (1933) 238; E. MÜLLER, I. MÜLLER-RODLOFF und W. BUNGE, Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 235.

⁴ R. KUHN und W. FRANKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1528.

zahl $\bar{\nu}$, beträgt $120,9 \text{ cm}^{-1,5}$. Die Anregungsenergie $E = h \bar{\nu} c N_L f$ wird mit den heute vertretenen Zahlenwerten ($h = 6,623 \cdot 10^{-27} \text{ erg}$, $c = 2,9979 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, $N_L = 6,0253 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1} \text{ Ph. Sk.}$ und $f = 0,2389 \cdot 10^{-7} \text{ cal} \cdot \text{erg}^{-1}$) gleich $2,85805 \cdot \bar{\nu}$, das sind $345,54 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1}$. Der Bruchteil an Stickoxyd-Molekülen, die im angeregten Zustand vorkommen, NO^* , ist nach BOLTZMANN gleich $e^{-\frac{E}{RT}}$. Beide Zustände haben das gleiche statistische Gewicht. Daher ist

$$\% NO^* = 1 - \left(\frac{1}{1 + e^{-x}} \right) = \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} \text{ mit } x = \frac{E}{R \cdot T}. \quad (3)$$

Die am Termsymbol hochgestellte 2, die Multiplizität, zeigt an, daß für das Spinnmoment 2 Einstellmöglichkeiten zum Bahnmoment bestehen: beim absoluten Nullpunkt stehen die beiden Momente antiparallel, so daß mit $s = -1/2$ und $l = 1$ das magnetische Gesamtmoment

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4s(s+1) + l^2} \quad (4)$$

Null wird. Bei extrem hohen Temperaturen, bei welchen die beiden Momente (infolge Gleichverteilung nur) zur Hälfte parallel stehen, resultiert mit $s = +1/2$ und $l = 1$ nach Gl. (4) ein magnetisches Gesamtmoment von $2 \mu_0$. Bei den dazwischenliegenden Temperaturen ist das magnetische Moment des Stickoxyds nach VAN VLECK⁶:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4 \frac{1 - e^{-x} + x \cdot e^{-x}}{x + x \cdot e^{-x}}} \text{ mit } x = \frac{E}{R \cdot T}. \quad (5)$$

Diese Formel steht mit den experimentellen Befunden am Stickoxyd in vollkommener Übereinstimmung⁷. Die molare Parasuszeptibilität für Stickoxyd wird dann

$$\chi^+ = \frac{N_L \cdot \mu_0^2 \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{3kT}. \quad (6)$$

Mit $\mu_0 = 9,2708 \cdot 10^{-21} \text{ Gauß} \cdot \text{cm}^3$ und $k = 1,38027 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{Grad}^{-1}$ erhält man

$$\chi^+ = 0,12506 \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{T}. \quad (6a)$$

Bei diesem Sachverhalt kann das CURIESche Gesetz, $\chi^+ = C \cdot \frac{1}{T}$ nicht mehr gelten (vgl. Abb. 1). Stickoxyd ist demnach ein Thermoradikal.

⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I/3 Molekeln II (Elektronenhülle), Springer 1951, S. 33.

⁶ J. H. VAN VLECK, The Theorie of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford 1932.

⁷ GMELINS Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., Systemnummer 4, S. 714; LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen I/3, 519.

In Anbetracht des normalen magnetischen Verhaltens der Dimethoxyverbindung, die ein CURIE-WEISSSES Gesetz befolgt, kann das abweichende magnetische Verhalten des Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyds nur durch die beiden paraständigen Nitrogruppen verursacht sein. Im Gegensatz zu der Methoxygruppe ist die Nitrogruppe ein elektrophiler Substituent. Bei einer Erniedrigung der Temperatur

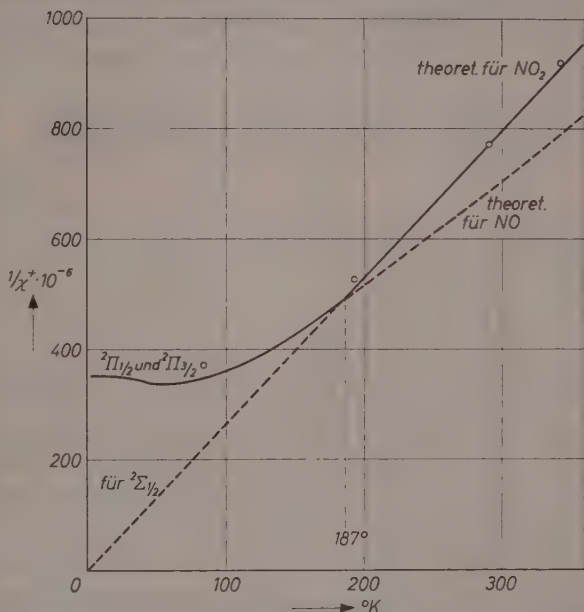


Abb. 1. Reziproke Parasuszeptibilitäten der $^2\Sigma$ - und $^2\Pi$ -Zustände für Monoradikale in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur. Der Übergang der beiden Zustände ineinander liegt theoretisch bei 187°K . Meßpunkte von CAMBI und SZEGOE für Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd.

unter 187°K erleidet die Hochtemperaturform offenbar eine Umwandlung ihrer Elektronenkonfiguration. Der bei der Umwandlungstemperatur 187°K resultierende Übergangszustand ist (nach der OSTWALDSchen Stufenregel am energiereichsten und daher) instabil. Er kann unter Ausbildung von Mesomerie in der Tieftemperaturform stabilisiert werden.

Für eine Ausbildung eines mesomeren Zustandes unterhalb 187°K sprechen insbesondere die durch Kontraktion bedingten kürzeren

Atomabstände und der Elektronensog der Nitrogruppe. Außerdem stehen noch für einen mesomeren Zustand: die Labilität des Elektronennonetts am Stickstoff der Übergangsstruktur, das tiefere Niveau an elektronischer und magnetischer Energie und die gleiche Multiplizität der Terme ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$. Das Elektronennonett am Stickstoff wird in der Tieftemperaturform zu einem Oktett stabilisiert, der Sauerstoff erhält formal ein Elektronenseptett. Dieser mesomere Zustand ruft in der Stickstoff-Sauerstoff-Gruppe eine Elektronen-isomerie hervor, wie sie im freien gasförmigen Stickoxyd existiert.

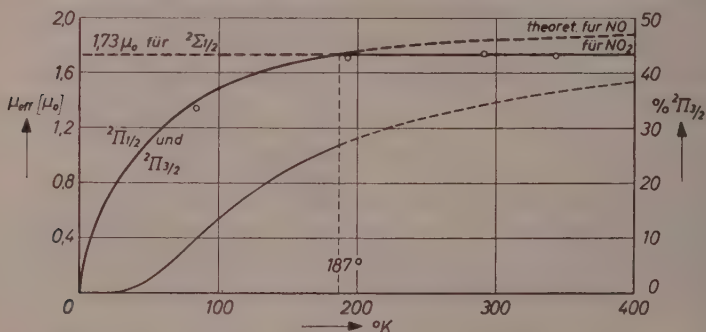
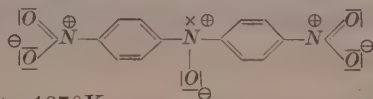


Abb. 2. Magnetische Momente der ${}^2\Sigma$ - und ${}^2\Pi$ -Zustände für Monoradikale in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur. Der Übergang der beiden Zustände ineinander liegt theoretisch bei 187°K. Meßpunkte von CAMBI und SZEGOE für Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd. Unterste Kurve nach Gl. (3): Prozent Moleküle im angeregten ${}^2\Pi$ -Zustand.

Wenn ein Stoff in zwei Temperaturformen (Ordnungszuständen) existieren kann, dann ist der energieärmere Zustand jeweils der stabilere. Diese Aussage wird von der Substanz erfüllt, wie die Abb. 2 zeigt. Die Kurven der magnetischen Momente treffen sich bei 187°K. Der Schnittpunkt ist ein (enantiotroper) Umwandlungspunkt 1. Ordnung⁸.

Die Zustände des Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyds können formuliert werden:

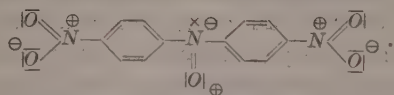
Hochtemperaturform. Elektronenseptett am Stickstoff, ${}^2\Sigma$ -Zustand,



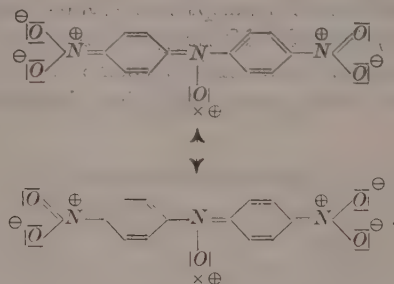
$$\mu_{eff} = 1,732 \mu_0, T > 187^\circ \text{K.}$$

⁸ C. F. FRANK und K. WIRTZ, Naturwissenschaften 26 (1938) 687.

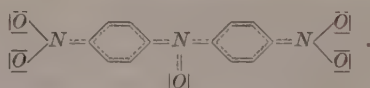
Übergangsform instabil. Am Umwandlungspunkt, theoretisch bei 187°K existent.



Tieftemperaturform. Elektronenseptett formal am Sauerstoff, 2H -Zustand (Thermoradikal), $\mu_{eff} = 0 - 1,73 \mu_0$, $T < 187^\circ K$. Nach Gl. (3) können 0 – 28,29% der Moleküle paramagnetisch sein.



Das ungepaarte Elektron gehört zu einer Bahn der Stickstoff-Sauerstoff-Gruppe. Daher wird der Zustand der Tieftemperaturform am besten durch eine Zwitterionenstruktur formuliert:



Somit dürfte Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd mit größter Wahrscheinlichkeit die erste paramagnetische Substanz sein, die sich magnetisch, wenn auch nur in einem begrenzten Temperaturbereich, wie das gasförmige Thermoradikal Stickoxyd verhält.

Thermoradikale vom Stickoxyd-Typ

T °K	$^2H_{1/2}$ %	μ_{eff} μ_0	$\chi^+ \cdot 10^{-6}$ emE
0	0	0	2877
90	12,65	1,433	2856
187	28,29	1,732	2005
195	29,07	1,744	1949
293,16	35,59	1,835	1436
343	37,59	1.861	1262
∞	50	2	0

Während die Dinitro-Verbindung in ihrer Tieftemperaturform ihren Namen zu Recht trägt, kann das gleiche von der Dimethoxy-Verbindung auf keinen Fall gesagt werden. Die Dimethoxy-Verbindung verhält sich magnetisch bis zu den tiefsten Temperaturen wie ein Derivat des Stickstoffdioxyds. Für diesen Sachverhalt gibt aber der Name Dimethoxy-diphenyl-stickstoffoxyd keine Andeutung. Es wird deshalb die Bezeichnung Nitrosy-bis-[4-methoxy-phenylen] vorgeschlagen.

Weitere Einblicke in das exzeptionelle Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd werden physikalische Messungen erbringen. Hierbei dürften Absorptionsmessungen, insbesondere solche im Bereich der Zentimeterwellen, mit überlagerten statischen Magnetfeldern, am ergiebigsten sein.

Frankfurt-(Main)-Höchst

Die innere Zustandssumme zweiatomiger Moleküle bei hohen Temperaturen

Von

GÜNTHER BAUMANN

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 11. 57)

Bei hohen Temperaturen sind die bisher üblichen Methoden zur Berechnung des inneren Anteils (Elektronenanregung, Schwingung und Rotation) der Zustandssumme zweiatomiger Moleküle nicht mehr anwendbar. Es wird gezeigt, wie die innere Zustandssumme unter solchen Verhältnissen zu berechnen ist; insbesondere wird die Frage ihres Abbrechens behandelt. Zur näherungsweisen Bestimmung der im allgemeinen nicht genügend genau bekannten oberen Schwingungsniveaus wird eine graphische Methode angegeben.

1. Einleitung

Bei Temperaturen oberhalb etwa 500°K kann zur Berechnung der inneren Zustandssumme zweiatomiger Moleküle das Modell des starren Rotators und harmonischen Oszillators nicht mehr verwendet werden. Für diese Temperaturen wurde von MAYER und MAYER¹ eine verfeinerte Methode für die Zustandssummenberechnung entwickelt. Wegen ihrer Übersichtlichkeit und bequemen Anwendbarkeit wird diese Methode gegenwärtig allgemein benützt. Oberhalb von Temperaturen, die je nach den Eigenschaften des betreffenden Moleküls und der verlangten Genauigkeit in der Gegend von 3000°K bis 4000°K liegen, werden jedoch die durch die verwendeten Näherungen verursachten Fehler so groß, daß die Methode nicht mehr angewendet werden kann. Es ist der Zweck der vorliegenden Arbeit, eine exakte Berechnung der inneren Zustandssumme für beliebig hohe Temperaturen zu ermöglichen.

¹ J. E. MAYER and M. G. MAYER, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York 1950.

Wie aus der Theorie des Molekülbaus folgt, setzt sich bei Molekülen die innere Zustandssumme aus den Anteilen der Elektronen-anregung und der Rotation und Schwingung des Kerngerüsts zusammen. Der Einfluß des Kerndrehimpulses wird bei MAYER und MAYER¹ ausführlich behandelt.

2. Innere Zustandssumme bei $^1\Sigma_0$ -Zuständen

Die Energieniveaus der Schwingung und Rotation hängen im allgemeinen sehr stark vom elektronischen Anregungszustand ab, so daß es notwendig ist, die rotatorischen und oszillatorischen Anteile der inneren Zustandssumme für jedes Elektronenniveau der Energie $\chi_{el,n}$ getrennt zu berechnen und über die verschiedenen Elektronenterme aufzusummieren, womit also die innere Zustandssumme

$$z^{(i)} = \sum_n (z_{osz,rot})_n \exp\left(-\frac{\chi_{el,n}}{kT}\right) \quad (1)$$

wird. Bei den meisten wirklich vorkommenden Molekülen und Radikalen liegen jedoch, wenn es sich nicht um Multipletttaufspaltungen des Grundzustandes handelt, die angeregten Elektronenniveaus so hoch über dem Grundzustand, daß sie unterhalb einiger tausend Grad so wenig angeregt sind, daß ihr Anteil zur Zustandssumme in Gl. (1) vernachlässigt werden kann.

Die wesentlichste Arbeit ist also die Berechnung von $(z_{osz,rot})_n$. Die niedrigsten Schwingungs- und Rotationsterme können näherungsweise als voneinander unabhängig angenommen werden, so daß die Energie durch die Beziehung

$$\varepsilon_{osz,rot} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e + J(J+1) \left(\frac{\hbar^2}{2I}\right) \quad (2)$$

ausgedrückt werden kann. Das diesem Ansatz für die Energie zugeordnete mechanische Modell ist das des starren Rotators und harmonischen Oszillators. Nur in diesem Fall existiert der Begriff der Vollanregung von Schwingung und Rotation. In Wirklichkeit sind jedoch weder Schwingungs- noch Rotationsenergie für sich durch derart einfache Ausdrücke darstellbar, noch sind beide voneinander unabhängig. Das genannte Modell mit seinen nach Gl. (2) gegebenen Energiestufen darf deshalb nur bei tiefen Temperaturen, wenn die höheren Niveaus, bei denen die Abweichungen von Gl. (2) groß werden, nur wenig besetzt sind, also zur Zustandssumme wenig

beitragen, verwendet werden. Eine sehr viel bessere Näherung für die Energiewerte ist der, jetzt, wie in der Spektroskopie üblich, in Wellenzahlen ausgedrückte Ansatz¹

$$\frac{1}{hc} \varepsilon_{osz, rot} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + J(J+1) B_e - J^2(J+1)^2 D_e' - \left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1) \alpha_e. \quad (3)$$

Es zeigt sich jedoch, daß auch diese verfeinerte Formel die wirklichen Verhältnisse noch nicht genügend genau beschreibt.

Die normalerweise übliche Berechnung thermodynamischer Größen mit Hilfe der Zustandssumme^{2,3} geht aus vom Modell des starren Rotators und harmonischen Oszillators. Die Möglichkeit, die Zustandssumme und die daraus durch Differentialoperationen herzuleitenden thermodynamischen Größen in Gestalt von leicht auswertbaren Formeln zu erhalten, ist eine Folge der einfachen Abhängigkeit der Energie dieses Modells von der Schwingungsquantenzahl v und der Rotationsquantenzahl J nach Gl. (2), indem der Schwingungsanteil als gewöhnliche geometrische Reihe exakt aufsummiert, der rotatorische Anteil mit Hilfe der EULER-MACLAURINSchen Formel in ein leicht auswertbares Integral und eine bei normalen Verhältnissen gut konvergierende Reihe aufgespalten wird, als deren Ergebnis man die MULHOLLANDSche Formel erhält. Diesen Formeln werden nun bei MAYER und MAYER für höhere Temperaturen Korrekturen hinzugefügt, die den in Gl. (3) zusätzlich auftretenden Gliedern Rechnung tragen. Hierbei ist jedoch bereits eine Reihe von Vernachlässigungen erforderlich. Die gesamte Theorie, also sowohl die auf Gl. (2) aufgebaute als auch die von MAYER und MAYER verfeinerte, bleibt zudem auf $^1\Sigma_0$ -Zustände beschränkt, weil die Gln. (2) und (3) nur für diese gültig sind.

Der allgemein übliche Ansatz für die Schwingungsenergie ist

$$G_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (4)$$

Er gibt die Energiestufen des mechanischen Modells des anharmonischen Oszillators mit dem Morse-Potential⁴. Bei der Bildung der

² R. C. TOLMAN, The Principles of Statistical Mechanics, Oxford University Press 1950.

³ R. H. FOWLER, Statistical Mechanics, Cambridge University Press 1955.

⁴ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand, New York 1953.

oszillatorischen Zustandssumme ist es, wie bereits erwähnt, normalerweise üblich, nur das erste Glied von Gl. (4) zu verwenden und die Summation von $v = 0$ bis $v = \infty$ zu erstrecken. Zur Erhöhung der Genauigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen, bei denen auch die höheren Schwingungsniveaus merklich angeregt sind, nehmen MAYER und MAYER auch das quadratische Glied der Gl. (4) hinzu. Hierbei treten zwei Schwierigkeiten auf: einmal ist die Summation nicht mehr geschlossen durchführbar, außerdem divergiert jetzt diese Summe, da für große Werte von v das zweite Glied in Gl. (4), das ja im Exponenten positives Vorzeichen hat, überwiegt und mit $v \rightarrow \infty$ über alle Grenzen wächst.

MAYER und MAYER schreiben diese Konvergenzschwierigkeit der Tatsache zu, daß Gl. (4) nicht bis zu unendlich großen Werten von v gültig ist. In Wirklichkeit ist ihre Ursache jedoch die, daß die Summation von $v = 0$ bis $v = \infty$ gar nicht erlaubt ist, denn bereits bei einem ziemlich niedrigen Wert $v = v_D$ der Schwingungsquantenzahl wird die Schwingungsenergie gleich der Dissoziationsenergie und das Molekül dissoziiert. Die Energiewerte mit $v > v_D$ entsprechen also gar nicht mehr diskreten Zuständen des Moleküls, weil dieses ja hier überhaupt nicht mehr existenzfähig ist, sondern schon kontinuierlichen Translationszuständen der Einzelatome.

MAYER und MAYER versuchen beide Schwierigkeiten gleichzeitig durch eine Näherung zu beseitigen, indem sie den dem quadratischen Glied in Gl. (4) entsprechenden Faktor unter dem Summenzeichen entwickeln und die Entwicklung nach dem ersten Glied abbrechen, so daß man

$$\begin{aligned} & \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\} \exp \left\{ \frac{hc}{kT} \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \left[\exp \left\{ -\frac{hc}{kT} \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\} \cdot \left\{ 1 + \frac{hc}{kT} \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \right] \quad (5) \end{aligned}$$

erhält, wobei also wieder von $v = 0$ bis $v = \infty$ summiert wird. Damit ist nun sowohl die geschlossene Summation ermöglicht als auch die Konvergenz gesichert. Im Grunde wurden hierbei zwei Näherungen verwendet, die sich teilweise kompensieren. Da stets $e^x > 1 + x$, sind die Summanden zu klein; dafür ist die obere Grenze $v = \infty$ statt $v = v_D$. Der durch die Entwicklung in Gl. (5) verursachte Fehler ist jedoch sehr beträchtlich, denn der Exponent des zweiten Faktors auf der linken Seite ist im allgemeinen keineswegs klein gegen eins.

Bei OH hat er z. B. für $1000^\circ K$ den Wert 18,5. In diesem Fall wird also $e^{18,5} \approx 10^8$ durch $1 + 18,5 = 19,5$ angenähert. Die Auswirkung dieses Fehlers wird natürlich dadurch wesentlich verkleinert, daß die eckige Klammer, also auch der Fehler, mit einem sehr kleinen Faktor multipliziert wird. Immerhin ist die Größe des resultierenden Fehlers kaum mit einiger Sicherheit abschätzbar und bei jedem Molekül und jeder Temperatur verschieden, so daß die Grenze des Gültigkeitsbereichs nicht ohne weiteres übersehen werden kann. Dies ist deswegen eine ziemlich beträchtliche Einschränkung der Anwendbarkeit des Verfahrens, weil der Fehler mit steigender Temperatur rasch anwächst, andererseits aber die ganze Korrektur ja gerade bei hohen Temperaturen von Bedeutung für die Zustandssumme wird.

3. Ermittlung der hohen Schwingungsniveaus

Bei Temperaturen, bei denen die Schwingungsanregung so hoch wird, daß die Anharmonizität sich einigermaßen stark bemerkbar macht, muß also die oszillatorische Zustandssumme gliedweise aufsummiert werden. Geht man zu noch etwas höheren Temperaturen, so sind auch die höchsten Schwingungsniveaus bis zur Dissoziationsgrenze (diese Temperaturen sind also dann erreicht, wenn bei der Berechnung von Komponentenkonzentrationen in reagierenden Gemischen die Dissoziation berücksichtigt werden muß, also je nach der verlangten Genauigkeit bereits bei etwa $1500^\circ K$ oder $2000^\circ K$ ⁵!) merklich besetzt. Diese Terme können jedoch auch durch die zweikonstantige Formel Gl. (4) nicht mehr genügend genau dargestellt werden, so daß jetzt auch aus diesem Grund die Theorie von MAYER und MAYER verfeinert werden muß. Bei einigen sehr gut bekannten Molekülen werden in der Literatur mehrkonstantige Formeln für die Schwingungsniveaus angegeben, die die höheren Terme besser wiedergeben sollen. Da jedoch fast stets nur einige wenige, tief gelegene Schwingungsniveaus beobachtbar sind, bei denen die höheren Glieder der Potenzreihe nur sehr geringe Beiträge liefern, sind die hieraus bestimmten Konstanten der Formeln ziemlich unsicher, so daß sowohl die hieraus berechneten Termwerte der höchsten Niveaus als auch die so bestimmte Gesamtzahl der diskreten Niveaus bis zur Dissoziationsgrenze sehr fragwürdig sind.

⁵ H. J. KAEPELER und G. BAUMANN, Forschungsinstit. f. Phys. der Strahlantriebe, Mitteilung Nr. 9, Verlag v. Olnhausen, Stuttgart 1956.

Für die Verlässlichkeit der Termformeln kann unter Zuhilfenahme der Dissoziationsenergie ein recht brauchbares Kriterium angegeben werden.

Nach der Definition der Dissoziationsenergie D_e ist das letzte diskrete Schwingungsniveau mit der Quantenzahl v_D dann erreicht, wenn

$$G(v_D + \sigma) = D_e, \quad 0 \leq \sigma \leq 1. \quad (6)$$

Da die Dissoziationsenergie in sehr vielen Fällen ziemlich genau bekannt ist, kann also mit Hilfe einer gegebenen Termformel v_D bestimmt werden. Gleichzeitig ist aber wegen der bei der Dissoziationsgrenze erreichten horizontalen Tangente der Potentialkurve v_D^e dadurch gekennzeichnet, daß

$$\frac{dG(v)}{dv} \approx \Delta G_{v+\frac{1}{2}} \equiv G(v+1) - G(v) \quad (7)$$

Null werden muß. Sind die Konstanten der Termformel richtig, so muß sich mit beiden Methoden derselbe Wert für v_D ergeben, d. h. man hat eine Kontrolle, ob die Termformel mit der Dissoziationsenergie verträglich ist.

Berechnet man aus der Termformel die Termdifferenzen $\Delta G_{v+\frac{1}{2}}$ und trägt sie als Funktion von v auf, so sieht man sofort, daß es in der Tat sehr schwierig, häufig sogar praktisch unmöglich ist, aus den meist sehr wenigen gemessenen Werten, die oft noch fast genau auf einer Geraden liegen, auch nur mit einiger Sicherheit bis zur Dissoziationsgrenze $\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = 0$ zu extrapolieren und die Koeffizienten eines Polynoms zu berechnen, das diese extrapolierte Kurve $\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = f(v)$ darstellt (s. auch die Berechnung der Zustandssumme von OH)⁶.

Es soll nun gezeigt werden, daß es trotzdem eine Möglichkeit gibt, die für die Berechnung der Zustandssumme so wichtigen oberen Schwingungsniveaus wenigstens näherungsweise zu bestimmen. Die hier zu beschreibende graphische Methode besteht aus einer Umkehrung des von BIRGE und SPONER^{4,7} angegebenen Verfahrens zur Bestimmung der Dissoziationsenergie durch Extrapolation aus gemessenen Energiewerten einiger Schwingungsniveaus. Während jedoch die BIRGE-SPONER-Extrapolation im allgemeinen keine besonders genauen Werte für die Dissoziationsenergie liefert, da aus den

⁶ G. BAUMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge, im Erscheinen.

⁷ R. T. BIRGE and H. SPONER, Physic. Rev. 28 (1926) 259.

meist sehr wenigen bekannten Schwingungsniveaus nur sehr unsicher extrapoliert werden kann, ergeben sich hier wegen der Mitverwendung der Dissoziationsenergie recht gute Näherungen für die oberen Schwingungsniveaus, die jedenfalls, wie an anderer Stelle⁶ am Beispiel des *OH* gezeigt werden wird, weit besser sein können als die aus der Termformel erhaltenen Werte.

Aus der Definition von $\Delta G_{v+1/2}$ durch Gl. (7) folgt für den Spezialfall $\sigma = 0$ die Beziehung

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+1/2}. \quad (8)$$

D_0 ist dabei die vom Niveau $v = 0$ aus gezählte Dissoziationsenergie, während D_e vom Potentialminimum aus gezählt wird. Trägt man wie in Abb. 1 $\Delta G_{v+1/2}$ über v auf, so ist also die Dissoziationsenergie gleich dem Flächeninhalt *A* derjenigen Treppenkurve, bei der die Höhe der einzelnen Treppen gleich dem Wert der Funktion $\Delta G_{v+1/2} = f(v)$ an der Stelle $v_i + 1/2$ und die Breite der Treppen gleich 1, nämlich von v_i bis $v_i + 1$ reichend, ist. Dies gilt jedoch streng nur dann, wenn die Kurve $\Delta G_{v+1/2} = f(v)$ die v -Achse bei einem ganzzahligen Wert von v schneidet, also $\sigma = 0$ ist, was im allgemeinen nicht der Fall ist, da die Dissoziationsenergie nicht mit einem Schwingungsniveau zusammenzufallen braucht. In diesem Fall ist bei dem letzten diskreten Niveau, also in Abb. 1 dem letzten ganzzahligen Wert von v vor dem Schnitt der Kurve mit der v -Achse, die Dissoziationsgrenze noch nicht erreicht, sondern erst dann, wenn die Potentialkurve eine horizontale Tangente hat, wenn also $\frac{dG(v)}{dv} = 0$ ist. Man kann nun annehmen, daß die Kurve $\Delta G_{v+1/2} = f(v)$ über das letzte diskrete Niveau mit der Schwingungsquantenzahl $v = v_D$ hinaus bis zum Schnitt $v' = v_D + \sigma$ mit der v -Achse extrapoliert werden darf, obwohl ja die Größe $\Delta G_{v+1/2}$ dort nicht mehr definiert ist. Der Energiebetrag, der notwendig ist, um das im Schwingungszustand $v = v_D$ befindliche Molekül vollends zu dissoziieren, ist dann gleich dem schraffierten Rechteck *B*, dessen Breite σ und dessen Höhe $\Delta G_{v+1/2} = f\left(v_D + \frac{v'}{2}\right)$ ist. Die gesamte Dis-

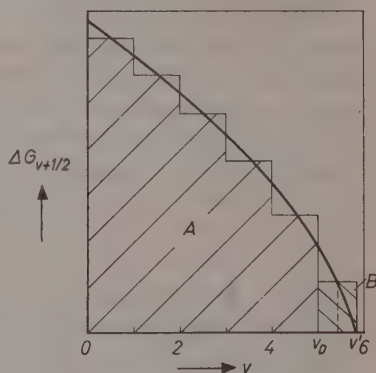


Abb. 1. Ermittlung von Schwingungsniveaus durch Extrapolation

soziationsenergie ist also gleich der Summe der schraffierten Flächen A und B .

Im vorliegenden Fall besteht also die Aufgabe darin, die durch die Meßpunkte gelegte Kurve derart bis zum Schnitt mit der Abszissenachse zu extrapolieren, daß die Summe der Flächen A und B der Abb. 1 gleich der Dissoziationsenergie wird. Dies gelingt relativ gut durch Probieren, da man sich bei den ersten Versuchen die Tatsache zunutze machen kann, daß die Fläche $A + B$ ja näherungsweise gleich der Fläche unter der Kurve $\Delta G_{v+\frac{1}{2}} = f(v)$ ist. Hat man den Kurvenverlauf derart extrapoliert, so entnimmt man der Kurve die zu den $v_i + \frac{1}{2}$ gehörigen Funktionswerte und erhält daraus sofort die Energie der Schwingungsniveaus, wenn man beachtet, daß

$$G(v) = \sum_{v=0}^v \Delta G_{v+\frac{1}{2}} \quad (9)$$

ist.

Es zeigt sich, daß die Extrapolation mit der Nebenbedingung ziemlich gut gelingt, während es ohne Anwendung dieses Verfahrens kaum möglich ist, allein aus den normalerweise zur Verfügung stehenden Meßwerten, so wie es in der Spektroskopie üblich ist, die Koeffizienten eines Polynoms zu bestimmen, das die Kurve bis zum Schnitt mit der v -Achse richtig wiedergibt.

4. Abrechnen der rotatorischen Zustandssumme

Nachdem nunmehr die einzelnen Schwingungsniveaus bekannt sind, kann der oszillatorisch-rotatorische Anteil der Zustandssumme als Summe der rotatorischen Zustandssummen $(z_{rot})_v$ für jedes einzelne Schwingungsniveau ausgedrückt werden, so daß man also jetzt den exakten Wert für die oszillatorisch-rotatorische Zustandssumme

$$z_{osz, rot} = \sum_{v=0}^{v_D} (z_{rot})_v \exp \left\{ -\frac{h c}{k T} [G(v) - G(0)] \right\} \quad (10)$$

erhält. Hierzu sind nun noch die Größen $(z_{rot})_v$ zu berechnen.

Bei den von MAYER und MAYER behandelten $^1\Sigma_0$ -Zuständen ist die Rotationsenergie eines Moleküls gegeben durch

$$\frac{1}{h c} \varepsilon_{rot} = B_e J(J+1) - D_e' J^2(J+1)^2, \quad (11)$$

so daß also die rotatorische Zustandssumme

$$z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{rot}(J)}{k T} \right\} \quad (12)$$

oder, unter Zuhilfenahme der EULER-MACLAURINSchen Summationsformel,

$$z_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} (2J + 1) \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{\text{rot}}(J)}{kT} \right\} dJ + \frac{1}{2} - \frac{1}{6} \quad (13)$$

wird. Der Faktor $2J + 1$ trägt der Entartung eines Rotationszustandes der Quantenzahl J beim Fehlen eines Störfeldes Rechnung. Auch hier ist das Integral wegen des zweiten Gliedes in Gl. (11) nicht geschlossen auswertbar. Außerdem divergiert das Integral wegen dieses Gliedes, das in Gl. (12) im Exponenten das positive Vorzeichen erhält und bei der bis $J = \infty$ erstreckten Integration über alle Grenzen wächst. In der Behandlung von MAYER und MAYER wird deshalb auch hier, ebenso wie im Fall der Schwingung, gleichzeitig die Konvergenz und die geschlossene Auswertbarkeit des Integrals dadurch erzwungen, daß der das Glied mit D_e' enthaltende Teil der Exponentialfunktion entwickelt und die Entwicklung nach dem Glied mit $J^2(J+1)^2$ abgebrochen wird. Bezüglich der eigentlichen Ursache der Divergenz und der Auswirkungen dieser Näherung gilt ähnliches wie bei der Berechnung der oszillatorischen Zustandssumme ausgeführt wurde, denn auch die Rotationsquantenzahl J kann nicht beliebig große Werte annehmen, da das Molekül schließlich mechanisch instabil wird und dissoziiert. Terme mit größeren Werten von J sind keine Zustände des Moleküls mehr und dürfen deshalb nicht mehr zur rotatorischen Zustandssumme gezählt werden; d. h., daß auch die rotatorische Zustandssumme abgebrochen werden muß. Dabei entsteht nun die Frage, zu welcher Schwingungsquantenzahl $J = J_D$ das letzte diskrete Niveau gehört.

Der Zerfall eines Moleküls durch zu starke Rotationsanregung wird als Prädissoziation durch Rotation oder auch nur als Dissoziation durch Rotation bezeichnet. Der Vorgang ist streng von der normalen Dissoziation durch zu hohe Schwingungsanregung zu unterscheiden, wenn er auch mit diesem eng zusammenhängt. Ein Molekül kann nämlich eine wesentlich größere Energiemenge in Form von Rotationsenergie aufnehmen als die Dissoziationsenergie. Die Größe dieser Erhöhung hängt von der Größe der Dissoziationsenergie, dem Trägheitsmoment und dem Schwingungszustand ab. Der Effekt ist besonders stark ausgeprägt bei leichten Hydriden mit geringer Dissoziationsenergie. Das Verhalten eines Moleküls bei starker Rotationsanregung wurde erstmals von OLDENBERG theoretisch behandelt^{8,4}.

⁸ O. OLDENBERG, Z. Physik 56 (1929) 563.

Für die Beantwortung der Frage nach der Möglichkeit einer Dissoziation, also der Stabilität eines bestimmten Moleküls, ist der Verlauf der Potentialkurve der beiden Kerne entscheidend. Stabile Zustände sind nur dann möglich, wenn diese Potentialkurve ein Minimum aufweist. Für das Zusammenwirken von Schwingung und Rotation kann man nun nach OLDENBERG für die verschiedenen Rotationszustände effektive Potentialkurven

$$V(r) = V_o(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) \quad (14)$$

konstruieren, die dann für die Schwingung mit Rotation dieselbe Bedeutung haben wie die gewöhnliche Potentialkurve $V_o(r)$ für die Schwingung ohne Rotation. Hierin ist der Rotationseffekt zweiter Ordnung und die Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation bereits enthalten, denn das Trägheitsmoment μr^2 ist ja nicht wie bei der Termformel in B_e als konstant angenommen, sondern vom Kernabstand r abhängig. Es existiert also nach Gl. (14) für jede Rotationsquantenzahl eine effektive Potentialkurve, die im allgemeinen (wenn $V_o(r)$ das Potential eines Moleküls mit überwiegend homöopolarer Bindung ist) mit wachsendem r zuerst ein Minimum, dann ein Maximum durchläuft und für $r \rightarrow \infty$ in die normale Potentialkurve $V_o(r)$ für $J = 0$ übergeht (Abb. 2). Mit größer werdendem J wird die Potentialdifferenz zwischen Minimum und Maximum immer geringer bis schließlich bei einem bestimmten Wert $J = J_D$ Minimum, Maximum und dazwischenliegender Wendepunkt zusammenfallen. Oberhalb dieses Wertes gibt es keine stabilen Zustände des Moleküls mehr. Die Rotations-Schwingungsniveaus erhält man nun aus dieser Schar effektiver Potentialkurven einfach dadurch, daß man in jeder einzelnen effektiven Potentialkurve die Schwingungsniveaus in derselben Weise einträgt (Abb. 2), wie es bei der normalen rotationslosen Potentialkurve üblich ist, also derart, daß das Minimum jeder Kurve das hypothetische Schwingungsniveau $v = -\frac{1}{2}$ mit der Energie Null erhält. Man erkennt dann, welche Schwingungsniveaus bei einem gewissen Rotationszustand stabil sind, weil sie in einer Potentialmulde liegen, und man sieht, daß ein Molekül als Summe von Schwingungs- und Rotationsenergie eine bedeutend größere Energie als die Dissoziationsenergie aufnehmen kann, ohne zu dissoziieren. Diejenigen Zustände, deren Gesamtenergie größer ist als die Dissoziationsenergie, sind wegen des quantenmechanischen Tunneleffektes prädissoziiert.

Bei der Berechnung von Besetzungswahrscheinlichkeiten, also auch der Zustandssumme, spielt jedoch bekanntlich nur die Energie, nicht aber die Lebensdauer der Zustände eine Rolle, so daß der Tunnel-effekt hier ohne Bedeutung ist.

Da man bei der Berechnung der Rotations-Schwingungsniveaus zunächst von den reinen Schwingungsniveaus ausgeht und dann die zugehörigen Rotationsenergien berechnet, interessiert hier die Zahl

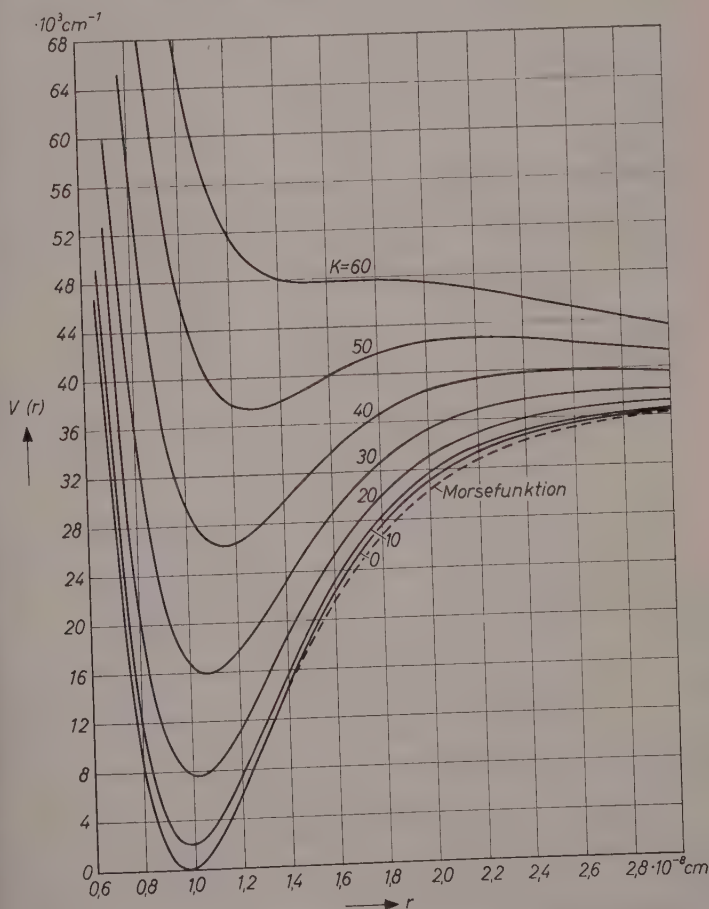


Abb. 2. Effektive Potentialkurven eines rotierenden Moleküls (gezeichnet für den Fall von OH)

der zu den einzelnen Schwingungszuständen möglichen Rotationszustände. Zu ihrer Bestimmung entnimmt man aus Abb. 2 die Höhe der Potentialwälle der effektiven Potentialkurven und trägt diese über der Rotationsquantenzahl auf (Abb. 3). Zieht man nun in der Höhe

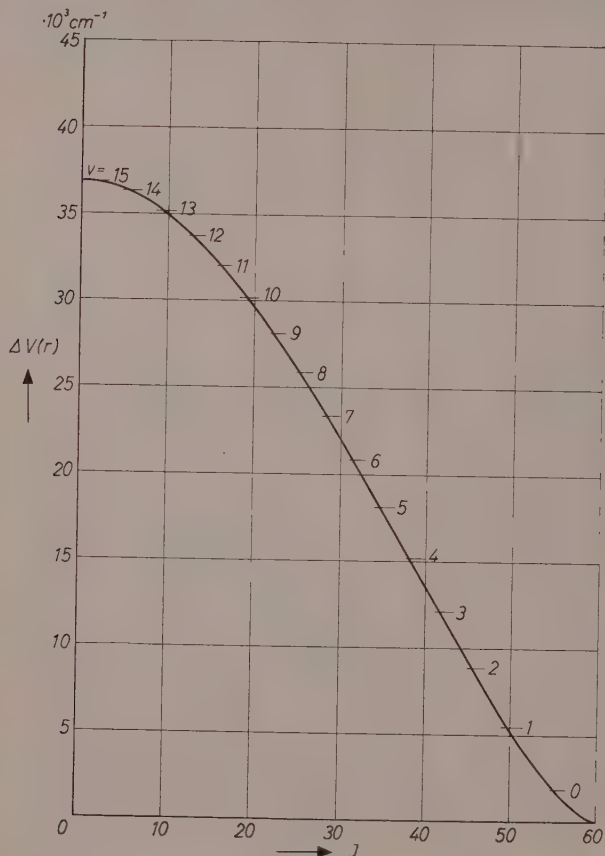


Abb. 3. Höhe der Potentialschwellen (gezeichnet für den Fall von OH)

der reinen Schwingungsniveaus Parallelen zur J -Achse, so ergeben die Schnittpunkte mit der Kurve für jeden Schwingungszustand v einen bestimmten Wert der Rotationsquantenzahl J . Die nächstniedrigere ganze Zahl ist dann die Quantenzahl J_D des letzten diskreten Rotationsniveaus, nach dem die rotatorische Zustandssumme abzubrechen ist.

5. Innere Zustandssumme bei 2H -Zuständen

Wie schon oben erwähnt wurde, ist die alte sowie die von MAYER und MAYER verbesserte Theorie nur auf ${}^1\Sigma_0$ -Zustände anwendbar. Gerade bei den in physikalisch und technisch interessanten Vorgängen auftretenden Molekülen und Radikalen kommt nun aber außerdem noch eine Reihe anderer Konfigurationen vor, von denen vor allem die 2H -Konfiguration als Grundzustand des NO und der wichtigen Radikale OH und CH von Bedeutung ist.

Die Schwierigkeit bei allen anderen Zuständen als ${}^1\Sigma_0$ rührt davon her, daß bei diesen außer der Rotation des Kerngerüsts auch noch Bahndrehimpuls A und Spin der Elektronen zur gesamten Rotationsenergie des Moleküls beitragen. In diesem Fall wird die Rotationsenergie nicht mehr durch die einfachen Ansätze in Gl. (2) und Gl. (3), sondern durch die 5 HUNDSchen Kopplungsfälle⁴ bzw. durch Übergänge zwischen diesen beschrieben. Die Rotationsterme der beiden Komponenten von H -Dublettzuständen sind nach der quantenmechanischen Berechnung von HILL und VAN VLECK⁹

$$F_1(K) = B_v \left\{ (K+1)^2 - A^2 - \frac{1}{2} \left[4(K+1)^2 + Y_v(Y_v-4) \right]^{1/2} \right. \\ \left. - D_v \left(K + \frac{1}{2} \right)^4 \right\} \quad (15)$$

$$F_2(K) = B_v \left\{ K^2 - A^2 + \frac{1}{2} \left[4K^2 + Y_v(Y_v-4) \right]^{1/2} \right. \\ \left. - D_v \left(K + \frac{1}{2} \right)^4 \right\}, \quad (16)$$

wobei $K = A, A+1, \dots$ und

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (17)$$

ist. Die die Stärke der Kopplung bestimmende Größe Y_v kann¹⁰ durch

$$-Y_v = av^2 + bv + c \quad (18)$$

dargestellt werden.

Es müssen also die Gln. (17) und (18) in die Gln. (15) und (16) eingesetzt werden. Mit den so entstehenden Ausdrücken für die Rotationsterme $F_1(K, v)$ und $F_2(K, v)$ ist nun die Zustandssumme zu bilden. Wenn man im Entartungsgrad $(2J+1)$ mit Hilfe von

$$J = K + \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad J = K - \frac{1}{2} \quad (19)$$

⁹ E. L. HILL and J. H. VAN VLECK, Physic. Rev. **32** (1928) 250.

¹⁰ R. C. HERMAN and G. A. HORNBECK, Astrophysic. J. **118** (1953) 214.

J durch K ersetzt, so erhält man

$$z_{osz, rot} = \sum_v \sum_K \left\{ 2(K+1) \exp \left[-\frac{hcF_1(K, v)}{kT} \right] + 2K \exp \left[-\frac{hcF_2(K, v)}{kT} \right] \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{hc[G(v) - G(o)]}{kT} \right\}. \quad (20)$$

Man erkennt durch Betrachtung von Gl. (15) bis (20) sofort, daß $z_{osz, rot}$ nun auch bei Vernachlässigung des Gliedes mit D_v in Gl. (15) und (16) sowie des zweiten und dritten Gliedes in Gl. (17) nicht mehr in Form eines Produktes $z_{osz} \cdot z_{rot}$ geschrieben werden kann und daß auch die bei Anwendung der EULER-MACLAURINSchen Formel notwendige Integration analytisch nicht durchführbar ist. Wenn also nicht durch Anwendung von Näherungen eine wesentliche Einbuße an Genauigkeit in Kauf genommen werden soll, so bleibt jetzt auch aus diesem Grund nichts anderes übrig, als die Zustandssumme gliedweise aufzusummieren, was bei Verwendung einer elektronischen Rechenanlage keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Bei der Berechnung des effektiven Potentials des rotierenden Moleküls ging die Energie der Rotation des Kerngerüsts ein, die allein aber unmittelbar nur bei $^1\Sigma_o$ -Zuständen gegeben ist. Man sieht aber aus den Gln. (15), (16) und (19), daß das arithmetische Mittel der beiden Komponenten mit gleichem J (jedoch nicht mit gleichem K !) unabhängig vom Entkopplungsgrad der Formel des symmetrischen Kreisels

$$\frac{1}{2} \{F_1(J) + F_2(J)\} = B_v \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) - A^2 \right\} \quad (21)$$

folgt, so daß also für den Mittelwert die Beziehung für das effektive Potential auch jetzt erhalten bleibt. Im HUNDSchen Grenzfall b) ist, wenn man jetzt die geringe Term aufspaltung infolge des Spins vernachlässigt, die Abhängigkeit der Rotationsenergie von K dieselbe wie beim symmetrischen Kreisel von J . In diesem Fall kann also in Gl. (21) J sofort durch K ersetzt werden.

Der Verfasser ist den Leitern des Forschungsinstitutes für Physik der Strahlantriebe, Stuttgart, Herrn Dr. E. SÄNGER und Frau Dr. I. SÄNGER-BREDT für ihr reges Interesse an der vorliegenden Arbeit und die Ermöglichung ihrer Durchführung im Rahmen des Auftrages 58/55 des Bundesverkehrsministeriums zu großem Dank verpflichtet.

Forschungsinstitut für Physik der Strahlantriebe, Stuttgart

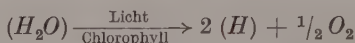
Kurze Mitteilung

Neue Absorptionsänderungen beim Primärprozeß der Photosynthese

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 28. 11. 57)

Bei Anregung der Photosynthese mit Blitzlicht wurde bisher beobachtet, daß im Absorptionsspektrum der grünen pflanzlichen Zelle sehr kleine kurzzeitige Absorptionsänderungen (Größenordnung 1/10 %) bei 420 m μ , 475 m μ und 515 m μ stattfinden. Die Absorptionsänderungen erfolgen während der Blitzlichteinwirkung in Zeiten, die kleiner sind als 10⁻⁴ sec. Nach der Blitzlichteinstrahlung klingen die Absorptionsänderungen in ca. 10⁻² sec wieder ab (Abb. 1 a). Die Abhängigkeit dieser Absorptionsänderungen von verschiedenen physikalischen und chemischen Parametern zeigt, daß die den Absorptionsänderungen zugrunde liegenden Reaktionen am Primärprozeß der Photosynthese



beteiligt sind¹⁻⁸. Wahrscheinlich werden diese Reaktionen von einer sehr schnellen Chlorophyllreaktion sensibilisiert, die den beobachteten Reaktionen zeitlich noch vorgelagert ist⁷. — Inzwischen wurden neue Absorptionsänderungen beobachtet, die möglicherweise dieser Chlorophyllreaktion zugeordnet werden können.

¹ H. T. WITT, Naturwissenschaften **42** (1955) 72.

² H. T. WITT, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 120.

³ H. T. WITT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 981.

⁴ H. T. WITT, in „Research in Photosynthesis“ Part II Interscience Publishers Inc. New York London (1957).

⁵ H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 1149.

⁶ H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 393.

⁷ H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 113.

⁸ H. T. WITT und R. MORAW, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 119.

Die neuen Absorptionsänderungen sind gekennzeichnet durch eine Absorptionzunahme zwischen $500\text{ m}\mu$ und $550\text{ m}\mu$ mit einem Maximum bei $\sim 520\text{ m}\mu$ (Abb. 1)*. Die neuen Absorptionsänderungen überlagern sich also zum Teil mit den bisher beobachteten, doch unterscheiden sie sich von diesen in den folgenden 3 Eigenschaften.

1. Die *bisher* beobachteten Absorptionsänderungen werden mit zunehmender Blitzlichtbestrahlungsstärke größer. Bei höheren Bestrahlungsstärken von ca. $3 \cdot 10^5\text{ erg/cm}^2\text{ sec}$ werden sie von der

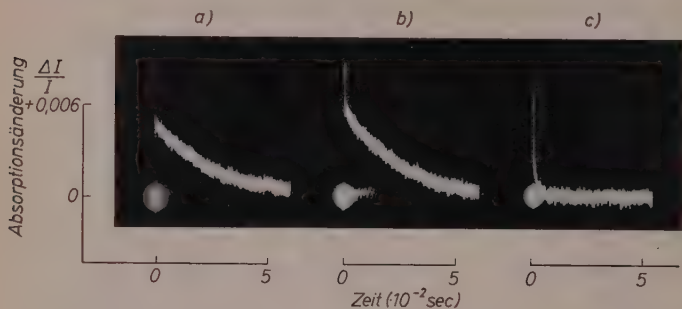


Abb. 1

a)
Temperatur 20°C
Bestrahlungsstärke
 $\sim 2 \cdot 10^5\text{ erg/cm}^2\text{ sec}$

b)
Temperatur 20°C
Bestrahlungsstärke
 $\sim 2 \cdot 10^6\text{ erg/cm}^2\text{ sec}$

c)
Temperatur 50°C
Bestrahlungsstärke
 $\sim 2 \cdot 10^6\text{ erg/cm}^2\text{ sec}$

Absorptionsänderungen an Chlorella bei $515\text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit. Die Chlorella wurden zur Zeit $t = 0$ mit Blitzlicht bestrahlt, Wellenlängenbereich $615\text{--}680\text{ m}\mu$, Blitzlichtdauer $\sim 10^{-4}\text{ sec}$, Blitzlichtfrequenz 10^{-1} Hz .

Bestrahlungsstärke unabhängig (Sättigung)^{1,3,8}. — Die *neuen* Absorptionsänderungen nehmen mit zunehmender Bestrahlungsstärke über $3 \cdot 10^5\text{ erg/cm}^2\text{ sec}$ weiterhin zu. Auf Grund dieser Eigenschaft lassen sich die neuen Absorptionsänderungen neben den bisher beobachteten überhaupt erst erkennen (Abb. 1 b).

2. Die *bisher* beobachteten Absorptionsänderungen finden bei Temperaturen über 50°C nicht mehr statt, weil dann die an den Absorptionsänderungen beteiligten Stoffe thermisch zerstört werden³. Unter anderem geht aus diesem Grund bei 50°C auch die Fähigkeit zur

* Bei $\sim 435\text{ m}\mu$ wurde eine sehr kleine Absorptionsabnahme beobachtet. Doch konnte bisher nicht entschieden werden, ob diese Absorptionsänderung durch Störungen vorgetäuscht wird.

Photosynthese verloren. — Die *neuen* Absorptionsänderungen bleiben bei Temperaturen über 50°C erhalten. Deshalb kann man bei 50°C die neuen Absorptionsänderungen ohne die Überlagerung mit den bisherigen Absorptionsänderungen für sich getrennt ausmessen (Abb. 1 c).

3. Die *bisher* beobachteten Absorptionsänderungen klingen nach Beendigung der Blitzlichteinstrahlung unter normalen Versuchsbedingungen innerhalb von 10^{-2} sec wieder ab (siehe oben und Abb. 1 a). — Die *neuen* Absorptionsänderungen klingen dagegen in Zeiten ab, die kleiner sind als 10^{-4} sec (Abb. 1 c).

Die neuen Absorptionsänderungen bleiben bei Temperatursteigerung über 50°C zunächst erhalten und verschwinden erst bei 70°C . Bei dieser Temperatur erfolgt auch die Zerstörung der in der pflanzlichen Zelle vorhandenen Chlorophyllstruktur. Dies ist kenntlich daran, daß bei dieser Temperatur die Chlorophyllfluoreszenz momentan verschwindet; gleichzeitig verschiebt sich dabei das Maximum der roten Chlorophyllbande zu kürzeren Wellenlängen^{9, 10}.

Aus Versuchen an Chloroplasten geht hervor, daß die Chlorophyllstruktur in der pflanzlichen Zelle nach Abkühlung auf -180°C und anschließendem Auftauen erhalten bleibt¹¹. Auch die neuen Absorptionsänderungen finden nach Abkühlung auf -180°C und anschließendem Auftauen weiterhin statt.

Es ist möglich, daß der durch die neuen Absorptionsänderungen gekennzeichnete Stoff das erste photochemische Produkt der Photosynthese ist. Dieser Stoff — vielleicht ein Chlorophyllderivat — reagiert dann in kurzer Zeit ($< 10^{-4}$ sec) u. a. mit Stoffen weiter, die gekennzeichnet sind durch die bisher beobachteten Absorptionsänderungen bei $420\text{ m}\mu$, $475\text{ m}\mu$ und $515\text{ m}\mu$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation, New York, danken wir sehr für personelle und sachliche Unterstützung der Arbeit.

H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg

⁹ K. NOACK, Biochem. Z. **183** (1927) 135.

¹⁰ A. SEYBOLD und K. EGLE, Botan. Arch. **41** (1940) 578.

¹¹ I. V. VERESHCHINSKY, Biochimiya **16** (1951) 350.

Kurze Mitteilung

Die Photoleitfähigkeit des Thalliumbromids

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 17. 12. 57)

Die Untersuchung der Photoleitfähigkeit des Thalliumbromids schien aus mehreren Gründen von Interesse: Einmal ist $TlBr$ dem Silberbromid chemisch ähnlich und absorbiert auch annähernd im gleichen Spektralgebiet. Zum andern besteht ein nicht unwesentlicher Unterschied zwischen dem Thallium und dem Silber, da Thallium bekanntlich sowohl ein- als auch dreiwertig auftreten kann, wodurch ein Ladungswechsel möglich ist, der bei Silberhalogeniden nicht stattfinden kann. Schließlich hat sich gezeigt, daß Thalliumbromid-Emulsionen, die analog zubereitet wurden wie die Silberbromidschichten, eine bedeutend intensivere Belichtung erfordern, um etwa die gleichen Schwärzungen zu erzeugen wie die entsprechenden Bromsilberplatten.

Die Photoleitfähigkeit wurde an Einkristallen, die nach einem vereinfachten Verfahren von BRIDGMAN¹ und STOCKBARGER² hergestellt wurden, untersucht, und zwar wurden Parallelmessungen an Silberbromidkristallen durchgeführt, wodurch eine bessere Vergleichsmöglichkeit gegeben wurde.

Die Photoleitfähigkeitskurve ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Dunkelleitfähigkeit beträgt etwa $2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Mit einsetzender Belichtung steigt die Leitfähigkeit plötzlich auf einen Wert von $50 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ steil an und fällt dann sofort zunächst rasch und dann, immer langsamer werdend, ab, bis sich eine konstante Leitfähigkeit bei etwa $12 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ einstellt. Dieser konstante Photostrom ist nach etwa 10 Minuten erreicht. Nach Abschalten der Belichtung fällt die Leitfähigkeit sofort auf den Dunkelstrom ab. Weder

¹ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Sci. 58 (1923) 165.

² D. C. STOCKBARGER, Discuss. Faraday Soc. 1949, 294, 306.

der Anstieg noch der nach dem Maximum erfolgende Abfall und der nach Abschalten der Belichtung einsetzende Rückgang der Leitfähigkeit können mit dieser Apparatur zeitlich erfaßt werden.

Für einen Vergleich ist die entsprechend aufgenommene Leitfähigkeitskurve des reinen Silberbromids beigegefügt. Der Dunkelwert liegt ein wenig höher als der des $TlBr$, und der sofort nach Beginn der

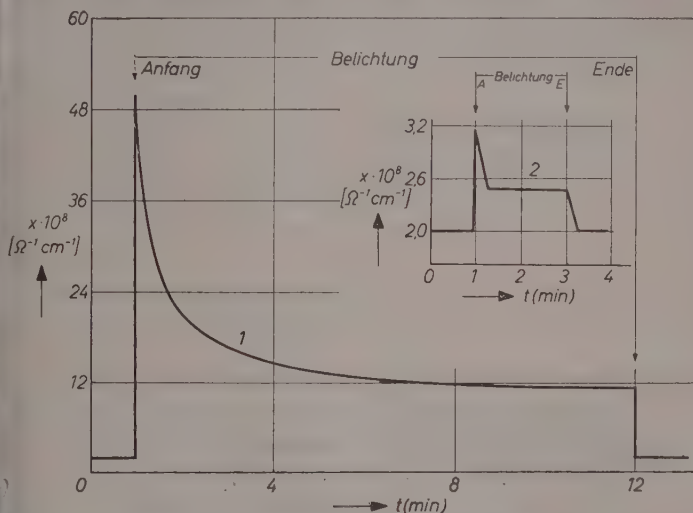


Abb. 1. Photoleitfähigkeit des Thalliumbromids, rechts im Bild Photoleitfähigkeit des Silberbromids

Bestrahlung erfolgende Anstieg erreicht nur einen Wert von $3,2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$, d. h. die Leitfähigkeit erfährt eine Steigerung um 30% gegenüber der Dunkelleitfähigkeit, während beim Thalliumbromid der 25fache Wert des Dunkelstromes erreicht wird. Der konstante Photostrom stellt sich beim Silberbromid viel rascher ein und liegt wie im Fall des $TlBr$ nur knapp oberhalb des Dunkelstromes.

Die Tatsache, daß überhaupt eine Photoleitfähigkeit bei Verwendung von sichtbarem Licht auftrat — sowohl beim $AgBr$ als auch beim $TlBr$ wurde dieselbe Lichtquelle benutzt —, kann verstanden werden, wenn man annimmt, daß bereits bei der Fällung von Bromsilber einzelne Bromionenleerstellen mit Elektronen besetzt werden, also F^- -Zentren sich bilden. Dennoch war überraschend, daß im Falle des Thalliumbromids sogar noch bei orangerotem Licht bei einer

Wellenlänge von $576\text{ m}\mu$ eine deutliche Photoleitfähigkeit mit einem allerdings bedeutend geringeren Maximum ($12 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) beobachtet werden konnte.

Ein sehr auffälliger Unterschied zu den Erscheinungen an Silberbromid-Einkristallen ergab sich, wenn mehrere Leitfähigkeitsmessungen und Belichtungen hintereinander durchgeführt wurden. Im Falle des Silberbromids erhält man sofort nach Abschalten der Bestrahlung

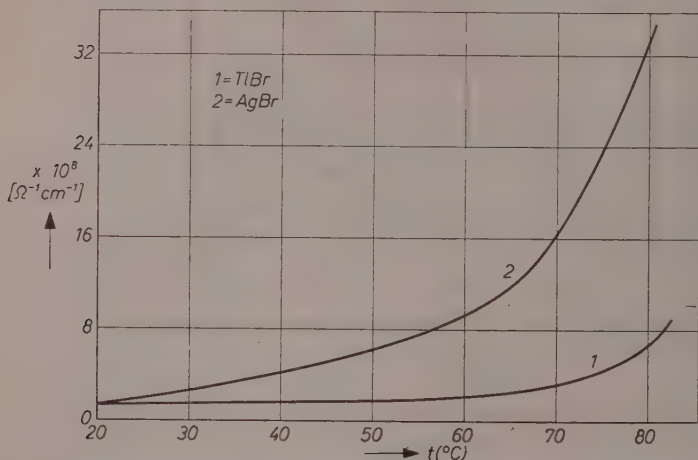


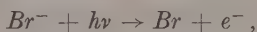
Abb. 2. Photoleitfähigkeit des Thalliumbromids und des Silberbromids in Abhängigkeit von der Temperatur

bei einer erneuten Exposition denselben Kurvenverlauf der Leitfähigkeit, und es treten stets dieselben Werte auf. Ganz anders beim Thalliumbromid: Schließt man hier sofort nach einer Belichtung eine weitere an, dann steigt die Leitfähigkeit lediglich bis zum konstanten Photostrom an, die Kurve zeigt überhaupt kein Maximum, erst nach einer Wartezeit von 30 Minuten zwischen den Belichtungen tritt ein — wenn auch schwaches Maximum auf, das mit zunehmender Zwischenzeit höher wird und schließlich nach 6tägiger Lagerung wieder den vollen Wert erreicht. Auch die Abnahme der Leitfähigkeit bis zum konstanten Photostrom erfolgt erst nach dieser Zeit so wie bei einer Erstbelichtung, während sich nach kurzen Wartezeiten der konstante Photostrom wesentlich rascher einstellt.

Das unterschiedliche Verhalten von $TlBr$ ist vermutlich eine Frage der Intensität, da bei $TlBr$ mehr Elektronenfallen vorhanden sind als bei $AgBr$, also auch rascher eine Sättigung erreicht wird. Versuche darüber sind im Gange.

Führt man die Leitfähigkeitsmessungen in einem Temperaturbereich von $20^{\circ}C$ bis $83^{\circ}C$ durch, dann erhält man für $TlBr$ eine im Prinzip ähnliche Kurve wie für $AgBr$, die jedoch nicht so stark ansteigt und bis etwa $50^{\circ}C$ annähernd gleiche Leitfähigkeitswerte aufweist. Es ist jedoch noch ein deutlich positiver Temperaturkoeffizient festzustellen (Abb. 2).

Zur Deutung des zu dem $AgBr$ unterschiedlichen Verlaufs der Photoleitfähigkeit kann angenommen werden, daß im Falle des $TlBr$ nicht nur der bekannte Prozeß



sondern darüber hinaus eine Oxydation



stattfindet, wodurch auf Grund der erhöhten Anzahl freigewordener Elektronen die Leitfähigkeit stark ansteigen kann. Daß sich ein konstanter Photostrom nicht wie beim Silberbromid nach einem Abfall innerhalb weniger Sekunden einstellt, sondern daß zunächst ein rasches Absinken und dann ein allmähliches Einstellen auf einen konstanten Wert erfolgt, kann so erklärt werden, daß zunächst der bekannte Einfangprozeß stattfindet, daß die vorhandenen Fehlstellen nicht ausreichen und daher neue künstliche Fehlstellen erzeugt werden müssen. Das Gleichgewicht zwischen freiwerdenden Elektronen und Fehlstellenkonzentration ist erreicht, wenn der konstante Photostrom einsetzt.

Der Abfall der Photoleitfähigkeit nach Beendigung der Belichtung erfolgt beim $TlBr$ viel rascher als beim $AgBr$, d. h. daß die Elektronen plötzlich festgehalten werden und nicht erst eine gewisse Strecke zurücklegen. Es liegt nahe, in diesem Vorgang eine Rekombination:



zu sehen, da nach Bestrahlung mit ultravioletem Licht eine Fluoreszenz deutlich auftrat (Rekombinationsleuchten).

Systematische Untersuchungen der Photoleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge, von der Belichtungsdauer und von der

Temperatur werden durchgeführt, ebenso wird das Verhalten studiert, das nach Einbau von Fremdkörpern erfolgt, etwa von Rhodium- oder Goldchlorid, die sich bei Untersuchungen an Thalliumbromidschichten als besonders günstige Sensibilisatoren erwiesen haben³ und die bereits bei orientierenden Versuchen eine Veränderung der Leitfähigkeit bewirkt haben⁴.

Herrn Prof. STAUDE möchten wir für anregende Diskussion herzlich danken.

E. BRAUER und H. JAHNKE

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

³ E. BRAUER und H.-J. WEHRAN, Phot. Korr. **93** (1957) 67.

⁴ E. BRAUER, Sci. et Ind. im Druck.

Kurze Mitteilung

The stability of some metal chelates of 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid

I. The Mg chelate

(Received 17. 12. 57)

To determine the stability constants of the magnesium chelate of 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid a titration method was employed¹. Solutions containing 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid, magnesium chloride and different concentrations of hydrochloric acid and sodium chloride were titrated with standard sodium hydroxide, and the *pH* values of the solutions determined after each addition of base. The stability constants were calculated from a knowledge of the ligand number *n*, the average number of donor groups bound per metal ion present. If H_2Qu represents 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid, T_B the total amount of Qu^{--} which is bound, and T_M the total concentration of magnesium in the solution, *n* is given by $n = T_B T_M^{-1}$. The found values of *n* are plotted against pQu^{--} , and from the curve the stability constants are determined. Then pQu^{--} at *n* = 0.5 and 1.5 gives $\log k_1$ and $\log k_2$ respectively, and at *n* = 1.0 gives $1/2 \log K$, where k_1 , k_2 and $K = k_1 k_2$ are given by

$$k_1 = \frac{[MgQu]}{[Mg^{++}][Qu^{--}]} ; k_2 = \frac{[MgQu_2]}{[MgQu][Qu^{--}]} ; K = \frac{[MgQu_2]}{[Mg^{++}][Qu^{--}]^2} \quad (1a, b, c)$$

To determine *n* we have to calculate the total amount of chelating agent which is bound, and this is done from the equations

$$T_M = [Mg^{++}] + [MgQu] + [MgQu_2] \quad (2)$$

$$T_{H_2Qu} = [H_2Qu] + [HQu^-] + [Qu^{--}] + [MgQu] + 2[MgQu_2] \quad (3)$$

¹ A. E. MARTELL and M. CALVIN, „Chemistry of the metal chelate compounds“ Prentice-Hall, New York 1952, pp. 78—88.

To satisfy the electroneutrality requirements we have

$$2[Mg^{++}] + [Na^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-] + [HQu^-] + 2[Qu^{--}] + 2[MgQu_2^{--}]. \quad (4)$$

If HCl is added before the titration

$$[Cl^-] = [A] + 2T_M \quad (5)$$

where $[A]$ is the HCl concentration. For the acid dissociation constants of the chelating agent we have

$$K_{D,1} = \frac{[H^+][HQu^-]}{[H_2Qu]}; \quad K_{D,2} = \frac{[H^+][Qu^{--}]}{[HQu^-]} \quad (6a, b)$$

Combination of these equations gives for total bound chelating agent

$$T_B = [MgQu] + 2[MgQu_2^{--}] = [Na^+] + [H^+] - [A] - T_{H_2Qu} + \left(\frac{[H^+]^2}{K_{D,1}K_{D,2}} - 1 \right) [Qu^{--}] - \frac{K_w}{[H^+]} \quad (7)$$

and for $[Qu^{--}]$

$$[Qu^{--}] = \frac{2T_{H_2Qu} - [Na^+] + [A] - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}}{\frac{2[H^+]^2}{K_{D,1}K_{D,2}} + \frac{[H^+]}{K_{D,2}}} \quad (8)$$

In the calculations corrections were made for the volume change produced by the addition of sodium hydroxide.

Measurements were carried out at $25^\circ C$ and at four different ionic strengths. The 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid was B. D. H. Spot Test Reagent, recrystallized from water, the other chemicals were Merck *p. a.* The pH values were determined with a Radiometer pH -meter 22, Type PHM 221. The experimental data are given in Table 1, and the found stability constants in Table 2. Extrapolation to $I = 0$ gives the values for $k_{1,0}$, $k_{2,0}$ and K_0 . The values for $K_{D,1}$ and $K_{D,2}$ used in the calculations were taken from NÄSÄNEN and EKMAN². The titration data given are mean values.

The titrated solutions had the following compositions:

Solution A: $2 \cdot 10^{-3} M$ in H_2Qu , $5 \cdot 10^{-4} M$ in $MgCl_2$ and $2.1 \cdot 10^{-3} M$ in HCl

² R. NÄSÄNEN and A. EKMAN, Acta chem. scand. 6 (1952) 1348.

Solution B: $2 \cdot 10^{-3} M$ in H_2Qu , $5 \cdot 10^{-4} M$ in $MgCl_2$ and $5 \cdot 10^{-2} M$ in $NaCl$

Solution C: $2 \cdot 10^{-3} M$ in H_2Qu , $5 \cdot 10^{-4} M$ in $MgCl_2$ and $2 \cdot 10^{-1} M$ in $NaCl$

Solution D: $2 \cdot 10^{-3} M$ in H_2Qu , $5 \cdot 10^{-4} M$ in $MgCl_2$ and $1 M$ in $NaCl$.

Table 1. *Experimental data*

Solution	Milliequivalents <i>NaOH</i> added	<i>pH</i>	<i>pQu</i> [—]	$T_B \cdot 10^4$	<i>n</i>
50 ml of solution A	0.2231	6.29	3.78	1.80	0.38
	0.2328	6.53	3.60	2.79	0.59
	0.2425	6.76	3.44	3.46	0.73
	0.2522	6.96	3.31	4.06	0.85
	0.2619	7.15	3.20	4.49	0.95
	0.2716	7.35	3.12	5.01	1.06
	0.2813	7.58	3.04	5.26	1.11
	0.2910	7.88	2.97	5.43	1.15
50 ml of solution B	0.1258	6.42	3.57	2.33	0.48
	0.1384	6.70	3.38	3.29	0.67
	0.1510	6.93	3.24	4.24	0.87
	0.1635	7.19	3.14	5.08	1.04
	0.1761	7.47	3.02	5.21	1.07
50 ml of solution C	0.1258	6.38	3.49	1.80	0.37
	0.1384	6.62	3.33	2.79	0.57
	0.1510	6.84	3.21	3.74	0.77
	0.1635	7.08	3.10	4.44 ₅	0.91
	0.1761	7.38	2.98	4.38	0.90
	0.1887	7.78	2.90	4.68	0.96
50 ml of solution D	0.1258	6.34	3.40	1.04	0.21
	0.1384	6.58	3.24	1.73	0.35
	0.1510	6.79	3.12	2.44	0.50
	0.1635	7.01	3.04	3.19	0.66
	0.1761	7.28	2.95	3.53	0.73

Table 2. *The stability constants of the Mg chelate of 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid. Temperature 25°C*

Ionic strength	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log K$
0.00 (extrap.)	3.80	2.60	6.20
0.01 ₅	3.68	2.61	6.29
0.05 ₈	3.57 ₅	2.55 ₅	6.13
0.20	3.40	2.35	5.75
1.00	3.13	~2.27	~5.40

If the found stability constants are compared with the stability constants of the *Mg* chelates of 8-quinolinol³ ($\log k_{1,0} = 4.74$) and 8-quinolinol-5-sulphonic acid⁴ ($\log k_{1,0} = 4.79$, $\log K_0 \sim 8.2$) it is seen that when the sulphonic acid group only have a slight influence, the addition of the second substituent — iodine — produces a marked lowering of the chelate stability.

SIGMUND ENGAN

Chemical Institute, University of Bergen, Bergen, Norway

³ R. NÄSÄNEN, *Acta chem. scand.* 6 (1952) 352.

⁴ R. NÄSÄNEN and E. UUSITALO, *Acta chem. scand.* 8 (1954) 112.

Buchbesprechungen

Synthetic Polypeptides. Preparation, Structure, and Properties. Von C. H. BAMFORD, A. ELLIOT und W. E. HANBY. Academic Press Inc., New York 1956. XIII, 445 Seiten, Preis DM 42,—.

In der von E. HUTCHINSON herausgegebenen Reihe der Monographien mit dem Titel „Physical Chemistry“ ist vor kurzem als Band V das hier zu besprechende Buch erschienen. Die Verfasser, die seit mehreren Jahren führend an der Erforschung synthetischer Polypeptide beteiligt sind, haben zu Recht jetzt die Zeit für reif erachtet, dieses wichtige Gebiet zusammenfassend darzustellen. In 12 Kapiteln werden die einschlägigen chemischen und physikalischen Methoden sowie die Eigenschaften der synthetischen Makromoleküle und der natürlichen Faserproteine behandelt. Das erste Kapitel, in dem die synthetischen Poly- α -amino-säuren als Proteinmodelle vorgestellt werden und das letzte mit den röntgenographischen Vergleichen zwischen Seiden und Keratinen und synthetischen Produkten bilden den sinngemäßen Rahmen, in den die methodischen Ausführungen hineingestellt sind: Versuche mit allen Hilfsmitteln dem interessantesten aller Probleme, dem Verständnis von Struktur und biologischer Wirkung der Proteine näher zu kommen. Der Beitrag der präparativen organischen Chemie liegt in der Bereitstellung zahlreicher Verfahren zur Herstellung von Poly- α -amino-säuren, die aufgezählt werden und von denen in ihrer Leistungsfähigkeit eine, nämlich die Polymerisation von inneren Carbaminsäureanhydriden („LEUCHSSchen Körpern“) alle anderen heute noch weit überragt. Sie kann aber nicht zu Polypeptiden definierter Bausteinreihenfolge aus mehreren Aminosäuren führen. Diese Polymerisation kann durch Wasser, primäre oder sekundäre Amine, tertiäre Basen, Alkalisalze oder Alkalihydroxyde ausgelöst werden und verläuft sicher nicht nach einem einzigen Mechanismus. Hierüber sind in letzter Zeit ausgezeichnete Untersuchungen im Laboratorium der Verfasser ausgeführt worden, von deren Fachkenntnis der Leser somit direkt profitiert. Die Beiträge der Physik sind auf diesem schwierigen Gebiet ebenso wertvoll. Durch röntgenographische und infrarot-spektroskopische Messungen, besonders mit polarisiertem Licht konnte die „physikalische“ Struktur bei zahlreichen synthetischen Polypeptiden aufgeklärt werden. Diese beiden Methoden sind in ihren theoretischen Grundlagen recht ausführlich in 2 Kapiteln besprochen, die Anwendung der Röntgenanalyse auf hier interessierende Fragen, besonders die genaue Strukturanalyse der α -Polypeptide (α -Helix) und der selteneren β -Struktur ist in klarer Form dargelegt. Die letzten Abschnitte enthalten Schilderungen der übrigen Eigenschaften synthetischer Polypeptide und die Verfahren zu ihrer Untersuchung z. B. des Molekulargewichts, der Löslichkeit, der reversiblen Umwandlung von der α - in die β -Struktur, der Anfärbbarkeit, optischen Drehung und Orientierung der Moleküle. Recht

nützlich ist hier eine 17 Seiten lange Tabelle, in der auch die präparativen Daten über die Darstellung aller bekannter Polypeptide (mit Literaturzitaten) aufgenommen sind. Schließlich werden die biologischen Eigenschaften wie enzymatische Hydrolysierbarkeit und Reaktionen der Polybasen mit Viren, Bakterien und dem System der Blutgerinnung kurz besprochen.

Das Gebiet der Polypeptide umspannt weite Bezirke der Naturwissenschaften. Die erste, tadellose Monographie, die dem Rechnung trägt, wird deshalb nicht nur dem Spezialisten, sondern auch den interessierten Vertretern der Grenzgebiete ein wertvoller Berater und Helfer werden.

Th. Wieland, Frankfurt a. M.

Integraltafeln zur Quantenchemie. Von H. PREUSS, 1. Band, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. VI, 162 Seiten, Gr.-4°, Ganzleinen 39,— DM.

Nach einem guten Wort von Herrn COULSON gibt es in der Quantenchemie (sit venia verbo!) einen „leichten“ und einen „schweren“ Weg zur Behandlung der hier anstehenden Probleme. Der „leichte“ Weg (der nach der Auffassung des Referenten tatsächlich der schwere und auch der wissenschaftlich wertvollere ist) ist die Auffindung von quantentheoretischen Näherungsschemata, die einerseits präzise genug sind, um wesentliche Züge ganzer Erscheinungsgebiete qualitativ zu erfassen und die andererseits einfach genug sind, um den Benutzer nicht der Gefahr des Ertrinkens in einer analytischen Tiefsee auszusetzen. Auf dem „schweren“ Weg dagegen nimmt man alles das ganz ernst, was eben ein Physiker ernst nehmen kann und versucht, die SCHRÖDINGER-Gleichung molekularer Systeme in möglichst hoher Näherung zu lösen. Dabei werden die Moleküle fast durchwegs zu Einzelproblemen, an allgemeinen Einsichten ist kaum mehr etwas zu erwarten und der analytische und numerische Aufwand steigt sehr rasch in die Region der Elektronenrechenmaschinen hinein.

Das vorliegende Buch ist der erste Band eines Arsenal, dessen Inhalt zur Überwindung von Routineklippen auf dem „schweren“ Wege dienen soll. Solche Arsenalen werden zur Zeit an verschiedenen Stellen der Erde erarbeitet. Vor allem hat sich eine japanische Schule mit Kotani den Aufbau eines ähnlichen Tabellenwerks zum Ziel gesetzt. Für jeden, der Molekularphysik im schweren Sinn treiben will, sind die von Herrn PREUSS zum Teil zusammengestellten und zum Teil errechneten Tabellen ein freudig begrüßtes und bald unentbehrliches Hilfsmittel. Vor allem ist Herrn PREUSS und der Göttinger Gruppe zu danken, daß durch ihre Arbeit das quanten-chemische Quasivakuum in Deutschland deutlich spürbar gemildert wird.

Zur Sache schließlich noch eine kurze Bemerkung: Fast alle Näherungsansätze zur Berechnung von Molekülzuständen gehen heute von Eigenfunktionen aus, die aus Atomeigenfunktionen aufgebaut sind. Dieser Struktur der Theorie entsprechen auch die PREUSSschen Tafeln. Für andere Ansätze, wie z. B. die von Boys sind solche Tafeln nicht brauchbar. Es ist durchaus noch eine offene Frage, ob man bei der Investierung so immenser Rechenaufwände, wie sie zur Herstellung einigermaßen vollständiger Tafeln erforderlich sind, nicht ein wenig voreilig allzusehr die AO-Theorien bevorzugt.

H. Hartmann

Polarographic Study on the Rate of the Dissociation Reaction of Cadmium-Ethylenediamine Tetraacetate Complex

By

NOBUYUKI TANAKA, REITA TAMAMUSHI and MUTSUO KODAMA

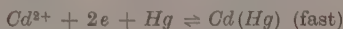
With 5 figures

(Received 30. 9. 57)

Summary

The kinetic current due to the dissociation of cadmium-ethylenediamine tetraacetate (EDTA) complexes has been investigated in buffers of pH 2.9 to 4.4 containing a large excess of calcium ions with respect to the total concentration of EDTA. The ionic strength was kept to be 0.5.

It was confirmed that the dissociation reaction at the surface of the dropping mercury electrode proceeds according to,



An alternative mechanism in which the dissociation of $CdY^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + Y^{4-}$ is rate-determining was excluded.

The rate constants were calculated to be 10.8 sec.^{-1} for the dissociation reaction of $CdHY^- \rightleftharpoons Cd^{2+} + HY^{3-}$ and $3.71 \cdot 10^9 \text{ l. mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$ for the association reaction, at $25^\circ C$. in buffers of pH 2.9 to 4.4 with ionic strength 0.5 containing 0.1 M calcium chloride. The heat of activation and the entropy of activation of the forward reaction were calculated to be 15 kcal. and -7.3 e.u., respectively.

Introduction

It has been known that the system containing cadmium ion and disodium ethylenediamine tetraacetate (EDTA) gives two polarographic reduction waves in the acidic media containing no surface active substance. The first reduction wave with more positive potentials has much lower limiting current than the second one that is considered to be due to the reduction process of the cadmium-EDTA complex. It is also known that the height of the limiting current of the

first wave is reduced to a negligibly small value upon the addition of 0.001% gelatin to the solution¹.

From the experimental results and the theoretical considerations, TANAKA, OIWA and KODAMA¹ concluded that the first wave is kinetic in nature and due to the dissociation of the cadmium-EDTA complexes which proceeds at the surface of electrode preceding to the electron-transfer between the free cadmium ions thus produced and the electrode.

In this study the nature of the first wave has been investigated more thoroughly and extensively from both theoretical and experimental viewpoints.

Experimental

A manual polarograph similar to that of KOLTHOFF and LINGANE² was used for the measurement of all current-voltage curves. The current was calculated from the potential drop, measured by a suitable potentiometer, across a 10,000-ohm resistance which is in series with the polarographic cell. The rate of flow of mercury, m , and the drop time, t , of the dropping mercury electrode (DME) were 2.84 mg./sec. and 3.20 sec. respectively, being measured in air-free 0.1 N potassium chloride solution with open circuit at 35.0 cm. of mercury column at 25.0°C. A saturated calomel electrode (S. C. E.) of large area was used for a reference electrode and connected to the cell solution through a HUME and HARRIS type salt bridge³. When no contamination of chloride ions was desirable, the intermediate agar plug saturated with potassium nitrate was used. The dissolved oxygen in the solution was expelled by passing nitrogen gas through the solution. All current-voltage curves given in this paper were measured at $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$. unless otherwise stated, and are corrected for residual current. The pH of solution was measured with a glass electrode pH -meter (Hitachi EPH-1).

The standard solution of cadmium (II) of 0.1 M in concentration was prepared by dissolving a known amount of pure cadmium metal in redistilled nitric acid. Disodium ethylenediamine tetraacetate of

¹ N. TANAKA, I. T. OIWA and M. KODAMA, *Analytic. Chem.* **28** (1956) 1555.

² I. M. KOLTHOFF and J. J. LINGANE, *Polarography*, Vol. I, p. 297. Interscience Publishers, New York 1952.

³ D. N. HUME and W. E. HARRIS, *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* **15** (1943) 465.

analytical reagent grade (Wakō Pure Chemical Industries, Ltd.) was purified by recrystallization according to BLAEDEL and KNIGHT⁴. The concentration of the EDTA solution was standardized by the amperometric titration against a standard solution of $Cd(II)$ using the DME as an indicator electrode. The solutions of calcium chloride and nitrate of 1.0 M in concentration were obtained by dissolving known amounts of KAHLBAUM's calcium carbonate in hydrochloric acid of constant boiling-point and in redistilled nitric acid, respectively. All other chemicals were of analytical reagent grade and used without further purification.

MACILVAIN's buffer was used for pH less than 3.40, and acetic acid-sodium acetate buffer was used for pH greater than 3.40. When it is necessary to vary the concentration of the chloride ion in the solution sodium chloride was added. The ionic strength of the solution was adjusted to be 0.5 by adding appropriate amounts of potassium nitrate.

Results

In order to simplify the theoretical treatment it is desirable to keep the concentration of EDTA ions at the electrode surface constant during the reaction. This is ordinarily attained by adding a large excess of EDTA ions. In the present case, however, it is necessary to keep the concentration of EDTA ions fairly low, because the first wave decreases with the increase of the concentration of free EDTA ions. In alternative way, the above condition may be satisfied by adding a large excess of calcium ion to the solution, which rapidly reacts with free EDTA ions to form stable complex ions. Therefore, all experiments were carried out in a solution containing a large excess of calcium ion, in other words, in a solution well buffered with

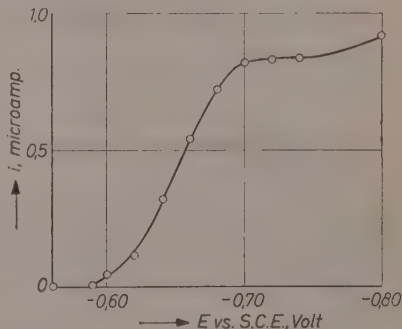


Fig. 1. The first reduction wave of the system containing $4 \cdot 10^{-3}$ M $Cd(II)$, $5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA and 0.1 M $CaCl_2$ in the medium of acetate-buffer of pH 3.70 and ionic strength 0.5

⁴ W. J. BLAEDEL and H. T. KNIGHT, *Analytic. Chem.* **26** (1954) 741.

Table 1. *The Relation between the Limiting Current and the Effective Pressure of Mercury on the DME. ($2 \cdot 10^{-3}$ M Cd(II), $5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA, 0.1 M CaCl_2 , ionic strength = 0.5)*

pH	$(i_l)_{35}/(i_l)_{25}$
2.94	1.01
3.40	1.00
3.68 ^a	1.00 ^a
3.73	1.00
4.35	1.02

$(i_l)_{35}$: limiting current at $P = 35$ cm. Hg.

$(i_l)_{25}$: limiting current at $P = 25$ cm. Hg.

^a $4.4 \cdot 10^{-3}$ M EDTA.

the DME and was regarded as the diffusion-controlled current due to the reduction of cadmium-EDTA complexes.

respect to free EDTA ions, except the case when the effect of calcium ion was studied.

The system containing $4 \cdot 10^{-3}$ M Cd(II), $5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA and 0.1 M CaCl_2 gave apparently two reduction waves in the medium of acetate-buffer of pH 3.70 and ionic strength 0.5, the first wave of which is reproduced in Fig. 1. The limiting current of the second wave was proportional to the square root of the effective pressure of mercury, P , applied to

Table 2^a

(i) Dissociation constants of EDTA (hybrid constants in 0.5 M KCl at 25°C .)⁵.

$$pK_{12} = 4.75_0, \quad pK_3 = 6.17_3, \quad pK_4 = 9.54_3$$

(ii) Formation constants of Cd-EDTA complexes (ionic strength 0.5)^b.

$$K_{CdY} = C_{CdY}/C_{Cd} \cdot C_Y = 10^{15.87}$$

$$K_{CdY}^H = C_{CdHY}/C_{CdY} \cdot a_H = 10^{2.78_5} \text{ (hybrid)}$$

$$K_{CdHY} = C_{CdHY}/C_{Cd} \cdot C_{HY} = 10^{8.55_3} \text{ (hybrid)}$$

(iii) Formation constants of Ca-EDTA complexes (ionic strength 0.5).

$$K_{CaY} = C_{CaY}/C_{Ca} \cdot C_Y = 10^{9.41_5} \text{ (in 0.5 M KCl at } 25^\circ\text{C.)}^5$$

$$K_{CaY}^H = C_{CaHY}/C_{CaY} \cdot a_H = 10^{2.94_7} \text{ (hybrid)}^b$$

^a In this table C 's represent the concentrations and a 's, the activities of the corresponding ionic species.

^b As these values had not been determined experimentally, they were calculated from the related formation constants in the solution of ionic strength 0.1 at 20°C .⁷ The activity coefficients of the ions were calculated by means of the DEBYE-HÜCKEL equation using the proper values of ionic radii given in the KIELLAND's table⁸. The temperature coefficients of these formation constants were assumed to be zero between 15° and 35°C . in this calculation.

⁵ F. F. CARINI and A. E. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 5745.

⁶ G. SCHWARZENBACH and H. ACKERMANN, Helv. chim. Acta **30** (1947) 1789; **31** (1948) 1029.

⁷ G. SCHWARZENBACH, R. GUT and G. ANDEREGG, Helv. chim. Acta **37** (1954) 937.

⁸ J. KIELLAND, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1675.

The relation between the limiting current of the first wave⁹, i_l , and the effective pressure of mercury, P , was examined under the various conditions of the solution. The limiting current was found to be independent of P within the experimental error (Table 1), which confirmed the findings given in the previous paper¹.

The numerical values for the equilibrium constants of EDTA and their complexes, which were used for the calculation of the concentrations of CdY^{2-} , $CdHY^-$, Y^{4-} and HY^{3-} in Tables 3 and 4 and also for the various calculations in the discussion part¹⁰, are given in Table 2.

Table 3. *The Effect of pH on the Reduction Wave. ($5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA, 0.1 M $CaCl_2$, ionic strength = 0.5)*

pH	C_{CdHY}° ^a M · 10 ⁴	C_{CdY}° ^a M · 10 ³	C_{HY}° ^a M · 10 ⁶	C_Y° ^a M · 10 ¹²	i_l microamp.	$E_{1/2}$ V. vs. S. C. E.
(a) $2 \cdot 10^{-3}$ M Cd(II)						
2.94	8.33	1.16 ₇	1.16 ₃	0.288 ₉	2.04	— 0.653
3.40	3.91	1.60 ₉	3.52 ₈	2.52 ₇	0.55	
3.68	2.26 ^b	1.77 ₄ ^b	3.17 ₁ ^b	4.32 ₇ ^b	0.34 ^b	
3.73	2.04	1.79 ₆	4.05 ₉	6.82 ₃	0.30	— 0.654
4.35	0.53	1.94 ₇	1.90 ₅	12.1 ₆	0.12	
(b) $4 \cdot 10^{-3}$ M Cd(II).						
3.00	15.1 ₅	2.48 ₅	0.642 ₆	0.183 ₂	4.72	— 0.642
3.42	7.53	3.24 ₇	1.53 ₂	1.14 ₇	1.60	
3.51	6.34	3.36 ₆	1.77 ₈	1.64 ₀	1.32	
3.70	4.34	3.56 ₆	1.98 ₆	2.83 ₂	0.83	— 0.650
3.73	4.08	3.59 ₂	1.93 ₈	2.96 ₇	0.78	
4.20	1.48	3.85 ₂	1.07 ₀	4.86 ₁	0.41	— 0.646
4.81	0.374	3.96 ₂	0.361 ₁	5.72 ₇	0.19	
3.34	8.72 ^c	3.12 ₈ ^c	1.28 ₆ ^c	0.803 ₀ ^c	2.02 ^c	
3.40	7.82 ^d	3.21 ₈ ^d	1.60 ₃ ^d	1.14 ₈ ^d	1.71 ^d	
3.42	7.53 ^e	3.24 ₇ ^e	0.943 ^e	0.707 ₅ ^e	2.13 ^e	

^a Calculated values.

^b $4.4 \cdot 10^{-3}$ M EDTA.

^c 0.13 M $CaCl_2$.

^d 0.08 M $CaCl_2$.

^e 0.15 M $CaCl_2$.

⁹ The limiting current was measured at -0.74 V. vs. S. C. E. in all experiments.

¹⁰ Y^{4-} represents the tetravalent ethylenediamine tetraacetate ion. In this paper ionic charges are omitted, unless confusions arise, for the sake of simplicity.

a) The Effect of the pH of the Solution

This effect was studied over the *pH* range of 2.94 to 4.81 in the buffer solutions containing $5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA, and $2 \cdot 10^{-3}$ M or $4 \cdot 10^{-3}$ M Cd(II), the ionic strength of which was adjusted to be 0.5. The concentration of CaCl_2 in the solution was 0.1 M unless otherwise stated. The experimental results show that the limiting current increases with the decrease of the *pH* of the solution provided the other conditions are kept constant [Table 3, (a) and (b)]. Similar results were also obtained at 15° and 35°C.

b) The Effect of the Concentration of Calcium Ion

Current-voltage curves of the system containing $4 \cdot 10^{-3}$ M Cd(II), $5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA and 0.2 M chloride ion were measured under various concentrations of Ca(II) ion, the results of which are presented in Table 4. The ionic strength of the solution was adjusted to be 0.5 by adding potassium nitrate. The values of \vec{k}_2 in the last column of Table 4 will be explained in the discussion part.

Table 4. *The Effect of the Concentration of Calcium Ion. ($4 \cdot 10^{-3}$ M Cd(II) $5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA, 0.2 M Cl⁻)*

<i>pH</i>	C_{Ca}° M · 10	C_{CaHY}° ^a M · 10 ⁴	C_{HY}° ^a M · 10 ⁵	i_l microamp.	\vec{k}_3 sec. ⁻¹
3.66	1.51	4.70 ₈	1.47 ₇	1.09	10.2
4.20	1.00	1.48	1.07 ₀	0.41	10.2
3.63	0.50	5.00	2.55 ₄	0.85	10.0
3.45	0.20	7.12	1.74 ₀	1.23	7.5
3.81	0.10	3.52 ₅	4.90 ₆	0.37	6.7
3.95	0.05	2.56 ₁	7.02 ₄	0.22	5.8

^a Calculated values.

c) The Log-plot Analysis

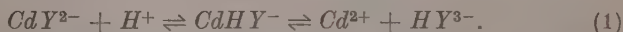
The relation between $\log i/(i_l - i)$ and *E*, where i_l means the limiting current and *i*, the current at potential *E*, was analysed with some typical examples. This relation gave a straight line with a slope of 36 mV., as shown in Fig. 2.

Discussion

The experimental result on the relation between the limiting current and the effective pressure of mercury on the DME clearly indicates that the limiting current is kinetic in nature as suggested by TANAKA

et al.¹. It is also considered from the analysis of the log-plot that the rate-determining step of the electrode reaction is a mass-transfer process preceding to the electron-transfer process; in other words, the electrode reaction proceeds reversibly in a usual polarographic sense.

Under the present experimental conditions, three ionic species of $Cd(II)$, i. e., CdY^{2-} , $CdHY^{-}$ and Cd^{2+} , coexist in the bulk of the solution, the concentrations of which are determined according to the chemical equilibrium:



The calculation made by using the well-known relation on the half-wave potential of the reversible reduction of complex ions¹¹ shows that the half-wave potentials of the diffusion-controlled reduction of $CdHY^{-}$ and CdY^{2-} would be -0.684 V. and -0.730 V. vs. S. C. E., respectively, in the medium of pH 3.70 containing $4 \cdot 10^{-3}$ M $Cd(II)$, $5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA and 0.1 M $CaCl_2$. The observed value of the half-wave potential in the same medium, however, was -0.650 V. vs. S. C. E., which is much more positive than the calculated ones. This fact definitely excludes the possibility that the electrode reaction corresponds to the reduction of $CdHY^{-}$ or CdY^{2-} under the condition that the dissociation (or association) process (1) of these complex ions is in equilibrium.

From the above consideration it can be said that the reaction at the electrode surface is either of the following two alternatives:

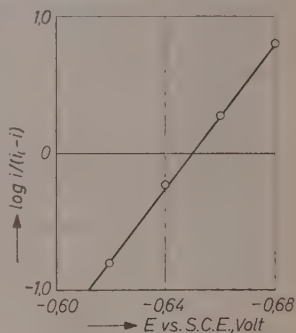
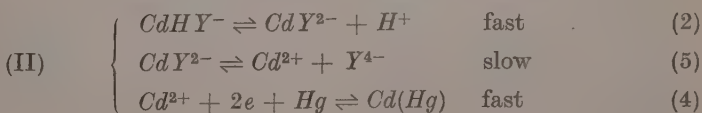
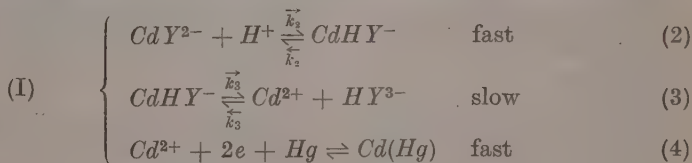


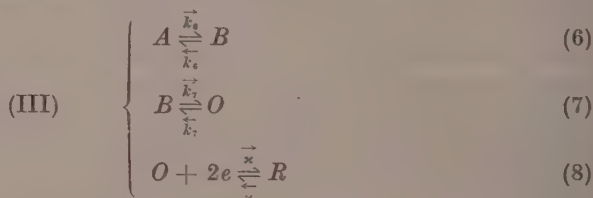
Fig. 2. An example of the log-plot analysis of the first reduction wave of $Cd(II)$ -EDTA system

¹¹ See Ref. 2, p. 214.

The forward and reverse reaction rates of processes (2) and (4) are generally considered to be very large in the present conditions. The forward reaction rates of processes (3) and (5) are assumed to be nearly equal to or smaller than the rate of the diffusion process of the ordinary ionic species.

The theoretical equation of the kinetic current derived for the electrode reaction in which only one chemical reaction precedes the electron-transfer process¹² can not be applied without any modification to the kinetic current obtained in the electrode reaction where a consecutive reaction consisting of two chemical reactions precedes the electron-transfer process. Therefore we tried to derive a theoretical equation of the current-voltage curve obtained under such a mechanism as (I) or (II)¹³ by using the concept of the reaction layer¹⁴.

When the concentrations of hydrogen ion, HY^{3-} and Y^{4-} ions at the electrode surface are kept constant by using the buffer solution and by adding a large excess of calcium ion which readily reacts with HY^{3-} and Y^{4-} ions and forms very stable complex ions, the reactions (I) and (II) can be written in a simpler form:



where bimolecular reactions such as (2), (3) and (5) are replaced by the first order reactions (6) and (7). O represents the oxidized form and R , the reduced form, which concern the electron-transfer process. The terms k and α are the reaction rate constants corresponding to each process, the former of which is a usual rate constant of the first-order homogeneous reaction expressed in sec^{-1} and the latter is a rate

¹² For example, P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, p. 87–100, Interscience Publishers, New York 1954.

¹³ Such a case was recently treated by J. KOUTECKY from the different standpoint. Although his treatment is mathematically more rigorous than the present one, the discussion is limited only to the limiting current and its application to the analysis of the experimental data seems to be somewhat difficult. [Cf. J. KOUTECKY, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **19** (1954) 1093.]

¹⁴ For example, see Ref. 12, p. 94.

constant of an electron-transfer process expressed in cm.sec.⁻¹. In the present case $\vec{\kappa}$ and $\overleftarrow{\kappa}$ are represented by the following relations:

$$\vec{\kappa} = \vec{\kappa}_0 \exp\left(-\frac{2\alpha EF}{RT}\right); \quad \overleftarrow{\kappa} = \overleftarrow{\kappa}_0 \exp\left(\frac{2(1-\alpha)EF}{RT}\right), \quad (9)$$

where E is the electrode potential, α the transfer coefficient, F the Faraday constant, R the gas constant, T the absolute temperature and κ_0 represents the value of κ at $E = 0$.

Taking into consideration the diffusion processes of A and B from the bulk of the solution to the electrode surface and assuming the condition of the stationary state with respect to the concentrations of A , B , O and R at the electrode surface, the following equations are obtained:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_A^D(C_A^\circ - C_A) - (\vec{k}_6' C_A - \overleftarrow{k}_6' C_B) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_B^D(C_B^\circ - C_B) + (\vec{k}_6' C_A - \overleftarrow{k}_6' C_B) - (\vec{k}_7' C_B - \overleftarrow{k}_7' C_O) = 0 \quad (11)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = (\vec{k}_7' C_B - \overleftarrow{k}_7' C_O) - (\vec{\kappa} C_O - \overleftarrow{\kappa} C_R) = 0 \quad (12)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = (\vec{\kappa} C_O - \overleftarrow{\kappa} C_R) - k_R^D C_R = 0 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \vec{k}_6' &= \mu_6 \vec{k}_6, & \overleftarrow{k}_6' &= \mu_6 \overleftarrow{k}_6 \\ \vec{k}_7' &= \mu_7 \vec{k}_7, & \overleftarrow{k}_7' &= \mu_7 \overleftarrow{k}_7 \end{aligned}$$

where C° 's represent the concentrations in the bulk of the solution, C 's the concentrations at the electrode surface, k^D 's the rate constants corresponding to the diffusion processes, and μ 's the thicknesses of the reaction layer of the corresponding chemical reactions expressed in cm. In the above equations the diffusion process of O is neglected, because, in the present case, the bulk concentration of O in the solution can be assumed to be negligibly small.

The average current, i , can be represented by the equation:

$$i = 2AF(\vec{\kappa} C_O - \overleftarrow{\kappa} C_R) \quad (14)$$

where A is the mean surface area of the DME and F the Faraday constant.

From eqs. (10), (11), (12) and (14) the concentration of O at the electrode surface can be derived as

$$C_O = \frac{1}{\vec{k}_7'} \left\{ \vec{k}_7' \Phi \left(\frac{\vec{k}_6' k^D}{\vec{k}_6' + k^D} C_A^\circ + k^D C_B^\circ - \frac{i}{2AF} \right) - \frac{i}{2AF} \right\} \quad (15)$$

$$\Phi = \frac{(\vec{k}_6' + k^D) \overleftarrow{k}_6' k^D}{1 + k^D \overleftarrow{k}_6' + \vec{k}_6' \overleftarrow{k}_6'} \quad (16)$$

under the assumption that $k_{-1}^D = k_B^D (= k^D)$. From eqs. (14) and (15) we obtain the equation,

$$i_l = 2AF \frac{\vec{k}_7' \Phi}{\vec{k}_7' \Phi + 1} \left(\frac{\vec{k}_6' k^D}{\vec{k}_6' + k^D} C_A^\circ + k^D C_B^\circ \right), \quad (17)$$

for the limiting current i_l , because, in the potential region of the limiting current, the value of \vec{z} is so large that the values of i/\vec{z} and \vec{x}/\vec{z} can be assumed to be zero. By using eq. (17), eq. (15) can be written in a simpler form:

$$C_O = (1 + \vec{k}_7' \Phi) \frac{(i_l - i)}{2AF \vec{k}_7'}. \quad (18)$$

The concentration of R at the electrode surface is obtained from eqs. (13) and (14) as

$$C_R = \frac{i}{2AF \vec{k}^D}. \quad (19)$$

By introducing eqs. (18) and (19) into eq. (14) we can obtain the relation:

$$i = \vec{z} (i_l - i) \frac{(1 + \vec{k}_7' \Phi)}{\vec{k}_7'} - \vec{z} \frac{i}{\vec{k}^D}. \quad (20)$$

If the rate-determining step of the electrode reaction is assumed to be the mass-transfer process, eq. (20) is reduced to

$$\frac{\vec{z}}{z} = \frac{(i_l - i)}{i} \frac{k^D}{\vec{k}_7'} (1 + \vec{k}_7' \Phi) \quad (21)$$

which represents the current-voltage relation of the so-called reversible reduction wave corresponding to reaction (III).

These general equations (17) and (21) for the limiting current and the current-voltage curve seem to be very much complicated. However if it can be assumed that the rates of reaction (6) are much larger than those corresponding to the diffusion process, i.e., $k_6' \gg k^D$, as in the present case of the $Cd(II)$ -EDTA system, these equations can be simplified as follows:

$$i_l = 2AF \vec{k}_7' \left(\frac{C_A^\circ + C_B^\circ}{1 + 1/K_6 + \vec{k}_7'/k^D} \right) \quad (22)$$

$$E = \frac{0.059}{2} \left\{ \log \frac{i_l - i}{i} + \log \left(\frac{k^D}{\vec{k}_7'} + \frac{K_7}{1 + 1/K_6} \right) + \log \frac{\vec{z}_0}{z_0} \right\} \quad (23)$$

$$K_6 = \frac{\vec{k}_6'}{\vec{k}_6'}, \quad K_7 = \frac{\vec{k}_7'}{\vec{k}_7'} \quad (24)$$

where K_6 and K_7 mean the equilibrium constants of reactions (6) and (7), respectively. By remembering the condition, $C_A^\circ = C_B^\circ \frac{1}{K_6}$, and introducing the relation $\mu_7 = K_7^{1/2} D^{1/2} \bar{k}_7^{-1/2}$,¹⁴ eq. (22) can be rearranged to

$$\frac{1}{i_l} = \frac{1}{2AFK_7^{1/2} D^{1/2} \bar{k}_7^{1/2} C_B^\circ} + \frac{1}{2AF\bar{k}^D C^\circ} \quad (25)$$

where D is the diffusion coefficient of A , B or O ¹⁵ and C° is equal to $C_A^\circ + C_B^\circ$. In the right-hand side of eq. (25), the first and second terms represent the contribution of the kinetic and diffusion currents to the total limiting current, respectively. If $\bar{k}_7' C_B^\circ$ is much larger than $\bar{k}^D C^\circ$, the limiting current becomes to be completely diffusion-controlled, which is represented by the well-known Ilkovic equation.

The experimental results on the $Cd(II)$ -EDTA system were analysed with the aid of eqs. (23) and (25). When these equations are applied to the electrode reaction (I), A , B and O correspond to CdY^{2-} , $CdHY^-$ and Cd^{2+} , respectively, and the rate constants and equilibrium constants in these equations must be replaced by the corresponding terms as in the following way:

$$\begin{array}{ll} \bar{k}_6 \rightarrow \bar{k}_2 C_H^\circ & \bar{k}_6 \rightarrow \bar{k}_2 \\ \bar{k}_7 \rightarrow \bar{k}_3 & \bar{k}_7 \rightarrow \bar{k}_3 C_{HY}^\circ \\ K_6 = \frac{C_B^\circ}{C_A^\circ} \rightarrow K_2 C_H^\circ & K_2 = \frac{C_{CdHY}^\circ}{C_{CdY}^\circ C_H^\circ} \\ K_7 = \frac{C_O^\circ}{C_B^\circ} \rightarrow K_3 \frac{1}{C_{HY}^\circ} & K_3 = \frac{C_{Cd}^\circ C_{HY}^\circ}{C_{CdHY}^\circ} \end{array}$$

Then, eq. (25) can be written as

$$\frac{1}{i_l} = \frac{1}{2AFK_3^{1/2} D^{1/2} \bar{k}_3^{1/2}} \frac{(C_{HY}^\circ)^{1/2}}{C_{CdHY}^\circ} + \frac{1}{2AF\bar{k}^D C^\circ} \quad (26)$$

where C° is nearly equal to the total concentration of $Cd(II)$ in the bulk of the solution. This equation indicates that, if the electrode reaction proceeds according to mechanism (I), the relation between $1/i_l$ and $(C_{HY}^\circ)^{1/2}/C_{CdHY}^\circ$ must be linear as far as C° is constant. On the other hand, if the electrode reaction is represented by (II), the theoretical equation shows that the relation between $1/i_l$ and $(C_Y^\circ)^{1/2}/C_{CdY}^\circ$ must be linear.

¹⁵ The diffusion coefficients of A , B and O are assumed to be the same.

The above relations were examined with the experimental data in Table 3. Linear relations were found between $1/i_l$ and $(C_{HY}^0)^{1/2}/C_{CdHY}^0$ in both cases of $2 \cdot 10^{-3}$ M and $4 \cdot 10^{-3}$ M of C^0 (Fig. 3), but not between $1/i_l$ and $(C_Y^0)^{1/2}/C_{CdY}^0$ (Fig. 4). It can be concluded that the electrode reaction of the Cd(II)-EDTA system proceeds according to mechanism (I) Fig. 3 clearly shows the existence of a small contribution of the diffusion-controlled current to the total limiting current, which must

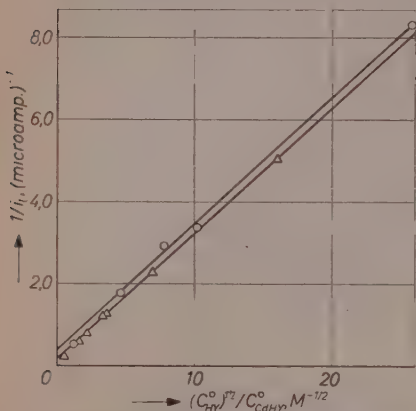


Fig. 3. The relation between $1/i_l$ and $(C_{HY}^0)^{1/2}/C_{CdHY}^0$: \circ , $C^0 = 2 \cdot 10^{-3}$ M;
 Δ , $C^0 = 4 \cdot 10^{-3}$ M

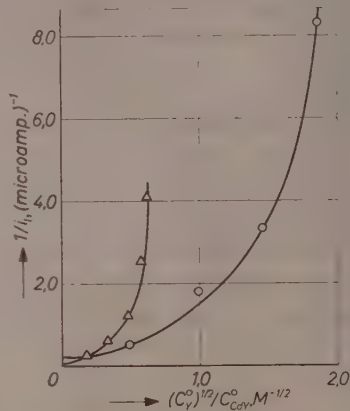


Fig. 4. The relation between $1/i_l$ and $(C_Y^0)^{1/2}/C_{CdY}^0$: \circ , $C^0 = 2 \cdot 10^{-3}$ M;
 Δ , $C^0 = 4 \cdot 10^{-3}$ M

be equal to $(2AFk^DC^0)^{-1}$ according to eq. (25). Theoretically this term must be equal to $(2 \cdot 6.07 \cdot 10^4 \cdot m^{2/3} t^{1/6} D^{1/2} C^0)^{-1}$ in comparison with the ILKOVIC equation, where m is expressed in g./sec., t in sec., and D is the diffusion coefficient of Cd^{2+} , $CdHY^-$ or CdY^{2-} in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ¹⁶. The current is expressed in amp. and the concentration in moles/cc. The observed values of $(2AFk^DC^0)^{-1}$ were $7.9 \cdot 10^3$ and $3.5 \cdot 10^3 \text{ amp}^{-1}$ corresponding to $2 \cdot 10^{-3}$ and $4 \cdot 10^{-3}$ M of C^0 , whereas the calculated values are $2.0 \cdot 10^3$ and $1.0 \cdot 10^3 \text{ amp}^{-1}$, respectively. The statistical analysis of the experimental data revealed that the standard deviations of the observed values for $(2AFk^DC^0)^{-1}$ are relatively large. Considering this and also the assumptions made in the calculations of the formation constants, it could be said that the observed values agree, at least qualitatively, to the calculated values.

¹⁶ In this calculation, the diffusion coefficients of Cd^{2+} , $CdHY^-$ and CdY^{2-} were assumed the same and to be $6.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-1}$.

The tangents of the relation $1/i_l$ vs. $(C_{HY}^\circ)^{1/2}/C_{CdHY}^\circ$ were found to be $1.00 \cdot 10^4$ and $1.01 \cdot 10^4$ corresponding to $2 \cdot 10^{-3}$ and $4 \cdot 10^{-3}$ M of C° , respectively. According to eq. (26), these values must be equal to $(2AFK_3^{1/2} D^{1/2} \vec{k}_3^{-1/2})^{-1}$, which can be written as $(2.51 \cdot 10^5 \cdot m^{2/3} t^{1/3} D^{1/2} K_3^{1/2} \vec{k}_3^{-1/2})^{-1}$, because $A = \left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} \cdot \frac{3}{5} \cdot 0.8515 \cdot m^{1/3} t^{1/3}$ where $\left(\frac{7}{3}\right)^{1/2}$ is a correction factor due to the effect of the expansion of the mercury drop.¹² If we use the value of $10^{-8.55}$ for K_3 , \vec{k}_3 in eq. (26) is calculated to be 10.8 sec.^{-1} , which corresponds to the rate constant of the forward reaction of $CdHY^- \rightarrow Cd^{2+} + HY^{3-}$ at 25°C . in the medium of the ionic strength 0.5 containing a large excess of $CaCl_2$ (about 0.1 M). The rate constant of the backward reaction, \vec{k}_3 , is also obtained to be equal to $3.7_1 \cdot 10^9 \text{ l. mole}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$ from the relation $K_3 = \vec{k}_3/\overleftarrow{k}_3$.

The experimental data on the limiting current obtained at 15° and 35°C . at varied pH 's were analysed by using eq. (26). The linearity of the relation between $1/i_l$ and $(C_{HY}^\circ)^{1/2}/C_{CdHY}^\circ$ was satisfied also in these cases. If we assume that the value of equilibrium constant, K_3 , is independent of temperature, the values of \vec{k}_3 are calculated to be 5.30 sec.^{-1} and 26.7 sec.^{-1} for 15° and 35°C ., respectively. From the values of \vec{k}_3 at 15° , 25° , and 35°C ., the heat of activation, ΔH^\ddagger , and the entropy of activation, ΔS^\ddagger , of the forward reaction of $CdHY^- \rightarrow Cd^{2+} + HY^{3-}$, are obtained to be 15 kcal. and -7.3 e. u. , respectively. These thermodynamic values, however, would not be so accurate partly because of the approximate estimation of the equilibrium constant, K_3 .

The values of \vec{k}_3 in Table 4 were calculated by means of eq. (26) under the assumption that $(2AFk^D)^{-1}$ equals $1.4 \cdot 10^{-2}$ which was obtained from the experimental result on the relation $1/i_l$ vs. $(C_{HY}^\circ)^{1/2}/C_{CdHY}^\circ$ mentioned above. The results clearly show the decrease of \vec{k}_3 when the concentration of calcium ion is lower than 0.02 M (Table 4). This phenomenon will be explained by the fact that the capacity of the solution to keep the concentration of HY^{3-} ion constant at the electrode surface decreases with the decrease of the concentration of calcium ion. If the concentration of calcium ion is so low that the velocity of the reaction between the calcium ion and HY^{3-} ion is not rapid enough, the concentration of HY^{3-} ion at the electrode surface increases with dissociation of $CdHY^-$ ion. Under such a condition the

apparent values of \vec{k}_3 will be found smaller than the values obtained in the solutions of higher concentration of calcium ion.

All the values of \vec{k}_3 mentioned above were obtained in the solutions containing chloride ion in the concentration higher than 0.1 M. At the constant concentration of calcium ion the apparent value of \vec{k}_3 was found to be dependent on the concentration of chloride ion in the solution. For example, in the solution of ionic strength 0.5 containing 0.1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and no chloride ion the apparent value of \vec{k}_3 is reduced to about one-tenth of that obtained in the solution containing 0.1 M chloride ion. Although such an effect of chloride ion on the apparent rate constant seems to be interesting from the theoretical point of view, it is not completely understood at the present moment and left for the future investigation.

When the mechanism of the electrode reaction is represented by (I), the nature of the current-voltage curve must satisfy eq. (23). This equation predicts that the log-plot analysis gives a straight line with a slope of 30 mV. at 25°C., which is in agreement with the experimental result. (See Fig. 2).

The expression of the half-wave potential, $E_{1/2}$, is obtained from eqs. (23) and (9) as,

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{k^D}{\vec{k}_3} + \frac{K_3}{1 + 1/K_2} \right), \quad E_0 = \frac{0.059}{2} \log \frac{\kappa_0}{\kappa_{\text{II}}} \quad (27)$$

where E_0 is approximately equal to the half-wave potential of the diffusion-controlled current-voltage curve due to the reaction $\text{Cd}^{2+} + 2e + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$. By using the proper numerical values for the logarithmic term in eq. (27) and the value of -0.578 V. vs. S. C. E. for E_0 , which was determined in 0.5 M KNO_3 solution, the half-wave potential of the $\text{Cd}(\text{II})$ -EDTA system in the solution of pH 3.70 containing $4 \cdot 10^{-3}$ M $\text{Cd}(\text{II})$, $5.5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA and 0.1 M CaCl_2 is calculated to be -0.648 V. vs. S. C. E., which is in good agreement with the observed value -0.650 V. vs. S. C. E.

The further calculation showed that, under the present conditions, the term $K_3/(1 + 1/K_2)$ is negligibly small in comparison with k^D/\vec{k}_3 , and by remembering the nature of \vec{k}_3 , eq. (27) can be written as

$$E_{1/2} = \text{const.} + \frac{0.059}{4} \log C_{\text{HY}}^{\circ} \quad (28)$$

This relation was examined by using some typical data in Table 3, the result of which is shown in Fig. 5. The tangent of the relation between $E_{1/2}$ and $\log C_{HY}^0$ is 14 mV. and in very good agreement with the theoretical prediction of 15 mV.

It can be concluded from the results of the theoretical analysis of the experimental data that the first reduction wave of the $Cd(II)$ -EDTA system under the presence of an excess of calcium ions is of kinetic nature, the mechanism of which is represented by reaction (I).

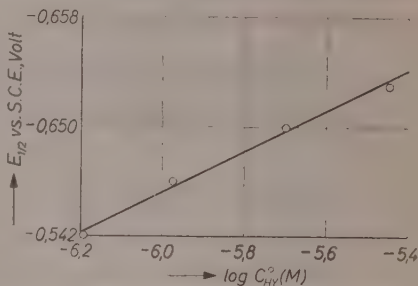


Fig. 5. The relation between $E_{1/2}$ and $\log C_{HY}^0$

Acknowledgement

The authors thank the Ministry of Education for the financial support to this research.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku Univ., Sendai, Japan

The Effect of Mannitol or Urea on Dilute Aqueous *HCl* Solutions

By

M. S. ABU ELAMAYEM, F. M. ABDEL HALIM and HUSSEIN SADEK

With 6 figures

(Received 21. 10. 57)

When mannitol is added in progressive amounts to dilute aqueous *HCl* solutions, the *pH* is lowered and the optical density of the solutions tinted with thymol blue increases. However, the addition of urea causes the reverse effect, namely, the *pH* is raised while the optical density decreases. Equations based on the transfer of the proton between water and mannitol (or urea) have been derived.

In this laboratory, it was found that when glucose is added to dilute aqueous hydrochloric acid solutions (0.005—0.05) molar tinted with thymol blue, the *pH* value is lowered and the optical density increases linearly when the concentration of glucose is low¹. These results were interpreted by the aggregation of water molecules around glucose and by the effect of hydrogen bonding on the $> O$ linkage by the proton.

In the present paper a quantitative treatment is given and the experiments have been extended to include additions of mannitol or urea. These two substances differ from each other in their affinity towards the proton. The results reported here, show that the behaviour of mannitol-*HCl* solutions is similar to the corresponding solutions containing glucose, but is quite different from those containing urea.

Experimental

Hydrochloric acid solutions were prepared from the constant boiling acid. The concentration of the stock solution was determined gravimetrically as silver chloride in duplicate, the results agreed to $\pm 0.02\%$.

¹ H. SADEK and S. E. ZAYAN, J. Indian chem. Soc. **30** (1953) 823.

B. D. H. mannitol was subjected to twice recrystallisation from freshly distilled water by the addition of 95% ethyl alcohol to the hot solution dried in an oven at 80°C. and always kept in a desiccator, when not in use. B. D. H. urea was used as such without further purification. The spekker photoelectric absorptiometer (model H) was used for the comparison of the optical density (*D*) of the acid solutions tinted with thymol blue. To 25 ml. of the acid solution which are placed in a 4 cm. cell 6 drops of thymol blue (B. D. H. solution) were added and the optical density was measured using water as a reference and filter no. 504. The *pH* value of the solutions were measured by means of a Cambridge *pH* meter accurate to ± 0.01 of a *pH* unit. All measurements were carried out at room temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$.).

Results and Discussion

The optical method was found to be most sensitive to small changes in the hydrogen ion concentration¹. Accordingly, thymol blue having a *pH* range of 1.2–2.8 was used² with the acid solutions in

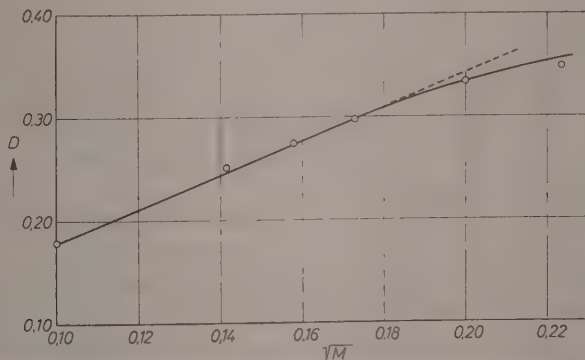


Fig. 1. Variation of the optical density with the concentration of *HCl*

the concentration range 0.01–0.05 *M*. The variation of the measured optical density with the molarity of the acid solution is shown in Fig. 1 where *D* is plotted against the square root of *M*. Fig. 2 shows the relationship between the optical density and the molarity of mannitol in the different *HCl* solutions. It is clear that the relation is linear over the whole range of the concentration studied.

The quantitative treatment of this linear relationship is given as follows:

² G. F. LOTHIAN, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1239.

If the reaction taking place in solution is simply a distribution of protons between water and mannitol (ROH), then the following equilibrium is established.



This assumption is not unreasonable since mannitol is a poly-hydroxy compound which produces fields of force similar to those of water since both compounds contain H and OH groups in equal numbers³.

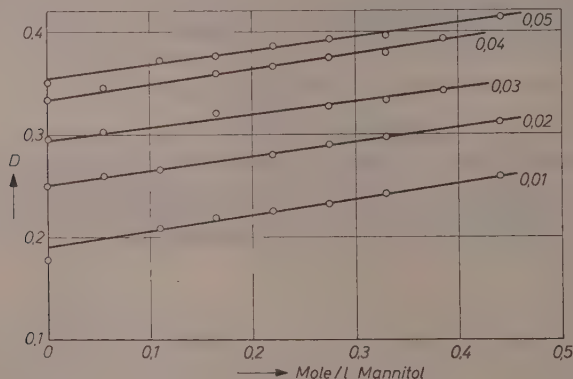


Fig. 2. The effect of mannitol on the optical density

The equilibrium constant for the above reaction is given by equation (2), viz.,

$$K' = \frac{C_{ROH_2^+} \cdot C_{H_2O}}{C_{H_3O^+} \cdot C_{ROH}} \times \left[\frac{\gamma_{ROH_2^+} \cdot \gamma_{H_2O}}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{ROH}} \right]. \quad (2)$$

The fraction between square brackets could be taken to be equal to unity in dilute solutions. Since C_{H_2O} remains constant equation (2) takes the form,

$$K = \frac{C_{ROH_2^+}}{C_{H_3O^+} \cdot C_{ROH}}. \quad (3)$$

But

$$C_{HCl} = C_{H_3O^+} + C_{ROH_2^+} \quad (4)$$

$$= C_{H_3O^+} (1 + K C_{ROH}). \quad (5)$$

The apparent ionisation constant for an indicator in water, K'_I , may be expressed as follows:

$$K'_I = \frac{C_{HCl} \cdot C_{I_b}}{C_{I_m}}. \quad (6)$$

³ G. SCATCHARD, J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 2406.

Where C_{I_b} and C_{I_a} are the concentrations of the basic and acidic forms of the indicator respectively. Therefore,

$$r = \frac{C_{I_b}}{C_{I_a}} = \frac{K'_I}{C_{H_3O^+}(1 + K C_{ROH})}.$$

Taking negative logarithms, we obtain

$$D = -\log r = -\log \frac{K'_I}{C_{H_3O^+}} + \log (1 + K C_{ROH}). \quad (7)$$

If $K C_{ROH} \ll 1$, equation (7) becomes

$$D = (p K'_I - pH) + K C_{ROH}. \quad (8)$$

Therefore a plot of D against C_{ROH} should give a straight line with a slope equal to K . The fact that such a plot has been found experimentally justifies the above assumptions. The value of K was found to vary slightly with the concentration of *HCl* from 0.033 to 0.039 with an average value of 0.0360. Similar plots were found for *HCl* solutions containing glucose and the values of K varied between 0.008 and 0.013 in the same range of the acid concentration. Such variations are probably due to the approximations in the derivation of equation (8). However, GOLDSCHMIDT and DAHL⁴ obtained from conductivity measurements values of K to amount to 0.058 for ethanol and 0.235 for methanol, while GUSS and KOLTHOFF⁵ obtained 0.033 for butanol additions.

Our results show that the equilibrium constant for the proton transfer in hydrochloric acid solutions containing a hydroxy organic compound is quite small. The physical picture which one can draw is that as the proton leaves a water molecule to a neighbouring say, mannitol molecule, its sejour on the latter is very short and jumps again readily to any water molecule in its vicinity. The energy required for such transfers seems to be very small. In other words the proton transfer between two water molecules is facilitated in the presence of these organic substances. This picture lends itself to explain the increase of the transport number of the hydrogen ion from 0.828 to 0.851 by the addition of 7.1% mannitol⁶. Moreover, it has been found

⁴ H. GOLDSCHMIDT and P. DAHL, *Z. physik. Chem.* **108** (1924) 121.

⁵ L. S. GUSS and I. M. KOLTHOFF, *J. Amer. chem. Soc.* **62** (1940) 1494.

⁶ T. ERDY GRUZ, *Z. physik. Chem.* **131** (1927) 87.

recently in this laboratory that the presence of low-molecular silica in HCl solutions lowers the transport number of the chloride ion by about 5%⁷.

From the above measurements the average value of pK'_I was found to be 1.95 ± 0.2 . However, BRODE⁸ gave 1.75 for the true indicator exponent from spectroscopic data. The lowering of the pH value with progressive addition of mannitol is shown in Fig. 3.

In the case of urea-containing solutions, a plot of D against the concentration of urea (RNH_2) gives curves which are almost linear at

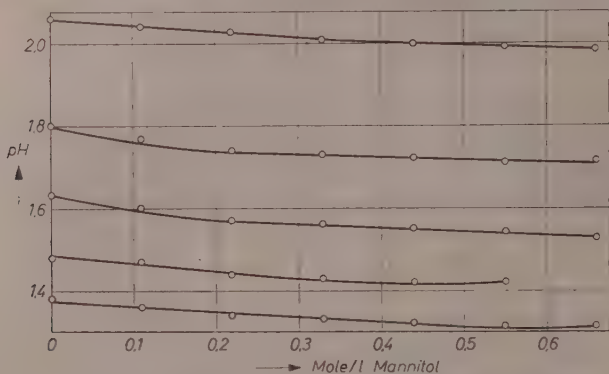


Fig. 3. The effect of mannitol on the pH of solutions

low concentrations but with a negative slope, as shown in Fig. 4. Therefore, equation (8) is not applicable to such a system.

By replacing ROH and ROH_2^+ by RNH_2 and RNH_3^+ in equations (1) to (5), we obtain:

$$C_{HCl} = C_{H_3O^+} (1 + K C_{RNH_2}). \quad (9)$$

If the ionisation of the indicator is assumed to be governed only by the concentration of the hydrogen ions as H_3O^+ , then

$$r = \frac{C_{I_b}}{C_{I_a}} = \frac{K'_I}{C_{H_3O^+}} = \frac{K'_I (1 + K C_{RNH_2})}{C_{HCl}} \quad (10)$$

or

$$D = -\log r = \frac{K'_I}{C_{HCl}} - \log (1 + K C_{RNH_2}). \quad (11)$$

⁷ H. SADEK and S. ABOCHAROUN, J. Indian chem. Soc. **34** (1957) 443.

⁸ W. C. BRODE, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 481.

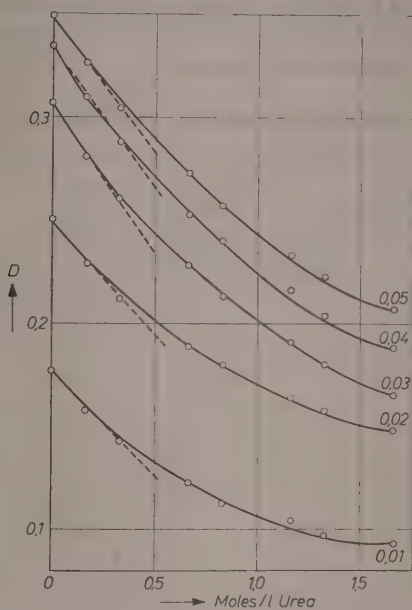


Fig. 4. The effect of urea on the optical density

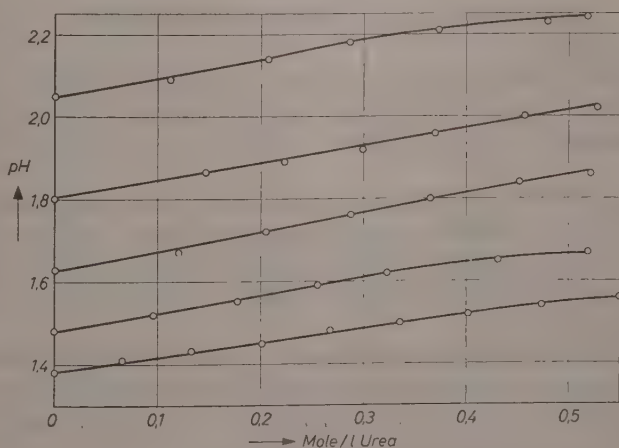


Fig. 5. The effect of urea on the *pH* of solutions

The above assumption is quite reasonable since measurements of the pH value showed a regular increase as the concentration of urea rises in a given acid solutions, Fig. 5. At low urea concentrations $K C_{RNH_2} \ll 1$ and equation (11) becomes

$$D = (pK'_I + \log C_{HCl}) - K C_{RNH_2}. \quad (12)$$

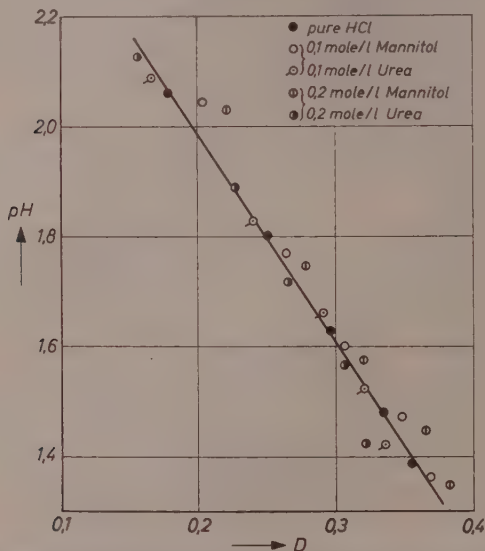


Fig. 6. Variation of the optical density with the pH

Therefore a plot of D against C_{RNH_2} should give a straight line at low concentrations with a negative slope equal to K . The value of K was found to vary from 0.025 to 0.036 with an average value of 0.0320.

In figure 6, $pH - D$ plots for a part of the solutions studied are shown. In general a linear relation holds for these solutions. The departure from linearity may be due to the fact that the pH measurements in the presence of the organic addition agent do not give true values in BATES sense⁹.

It is clear from the above findings that the equilibrium constant for the proton transfer is almost equal in urea- and mannitol-containing solutions, although urea is known to possess certain basic

⁹ R. G. BATES, Chem. Reviews **42** (1948) 1.

properties. The energy for the proton transfer, J , in e. v., is given by GURNEY¹⁰ by the expression: $J = -kT \ln K$. The average value of K for all the solutions examined is equal to 0.0340 corresponding to 0.0868 e. v. This value is in good agreement with 0.086 e. v. given by GURNEY.

Chemistry Department Faculty of Science Alexandria University Alexandria,
Egypt.

¹⁰ R. W. GURNEY, *Ionic Processes in Solution*. Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1953 Edition, page 140.

The Nature of the Chemisorption Bond of Hydrogen on Metals

By

TETSUO TAKAISHI

With 4 figures

(Received 22. 10. 57)

The maximum bond energies of chemisorbed hydrogen on evaporated metal films are compared with the dissociation energy of the respective hydrides. It is concluded that the former is larger than the latter contrary to what we simply expect. The observed results, therefore, suggest the idea of multicenter bond in chemisorption of hydrogen.

The degree of heterogeneity in chemisorption of hydrogen is larger for the metals with body centered cubic structure than for those with face centered cubic or hexagonal closest packed structure. This general tendency is explained in terms of the band structure of the metal.

I. Introduction

The energy of a chemisorption bond has been, more or less empirically, calculated by several workers¹. One may say, however, that agreement between theory and experiments cannot be expected in the present state of knowledge on molecular structure. In this paper, we will discuss the chemisorption bond of hydrogen on metals rather qualitatively with the intention of elucidating the bond nature.

On account of the recent advances in ultra-high vacuum technique it has become clear² that the change caused by adsorption in the

¹ D. D. ELEY, Discuss. Faraday Soc. 8 (1950) 34; D. STEVENSON, J. chem. Physics 23 (1955) 203; J. KOUTECKY, Ber. Akad. Wiss. UdSSR. 101 (1955) 1194; Czech. Chem. Commun. 22 (1957) 669, 683; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 (1956) 835; F. F. VOLKENSTEIN, J. physik. Chem. (UdSSR) 21 (1947) 1317; 26 (1952) 1462; I. HIGUCHI, T. REE and H. EYRING, J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 1330.

² W. M. H. SACTLER, J. chem. Physics 25 (1956) 751; L. L. VAN REIJEN, W. M. H. SACTLER and G. C. A. SCHUIT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 (1956) 838; SUHRMANN, Advances in Catalysis, VIII.; Z. ODA, read at the Conference on the Chemistry of Catalysis in Japan, held on 3rd April (1957).

physical properties of the adsorbent depends markedly upon the cleanliness of the surface, so that most of the previous data are likely to prove inadequate for the discussion from the viewpoint of electron-theory. But the data concerning the heat of adsorption of hydrogen on carefully evaporated metal films may well be reliable and useful in this respect³. Therefore, our discussion will be restricted to the strength of the chemisorption bond, other physical properties being left for future consideration. The present paper deals mainly with the geometrical configuration of chemisorbed hydrogen on metal surfaces and the nature of surface heterogeneity.

II. Dissociation Energies of Diatomic Hydrides and Strength of Chemisorption Bond

It is well known that there is no simple parallelism between the dissociation energy (abbreviated to D. E.) of diatomic hydrides and the strength of the chemisorption bond of hydrogen on the respective metal. There must be, however, some relationship between these two quantities, which will be discussed in the following.

First, let us discuss D. E. of hydrides, which are given in Fig. 1 along with the electronegativities of the constituent elements in PAULING's scale. The values of D. E. in this figure are taken from the report by ELSON et al.⁴, except that of SiH which was recently given by DOUGLAS⁵. The values of electronegativity are mostly taken from the review by PRITCHARD and SKINNER⁶, but those of transition metals are from the table by KURODA and ITO⁷, who have systematically calculated these by use of wave functions of the Slater type⁸. As can be seen from this figure, there is a close connection between D. E. and the electronegativity: The value of D. E. of the hydrides changes in parallel with the electronegativity of the respective partner of hydrogen, as far as the same kind of valence orbital takes part in the bond formation. This is clearly shown in the group from BH to HF and that from AlH to HCl .

³ J. A. BECKER, *Advances in Catalysis*, VII (1955) 135.

⁴ R. E. ELSON, H. C. HORNIG, W. L. JOLLY, J. W. KURY, W. J. RAMSEY and A. ZALKIN, *Some Physical Properties of the Hydrides*, UCRL-4519 (1956).

⁵ A. E. DOUGLAS, *Canad. J. Physics* **35** (1957) 71.

⁶ H. O. PRITCHARD and H. A. SKINNER, *Chem. Reviews* **55** (1955) 745.

⁷ Y. KURODA and K. ITO, *J. chem. Soc. Japan* (in Japanese) **76** (1955) 762.

⁸ J. C. SLATER, *Physic. Rev.* **36** (1930) 57.

As for the group from TiH to CuH , only a small amount of data are available. However, we may deduce from the following reasons that the same is the case with this group in which a d-s hybrid orbital may be used as a valence orbital. The internuclear distance, wave number of vibration, and electronegativity of the constituent metal atom changes gradually from CuH to CoH , as shown in Table I,

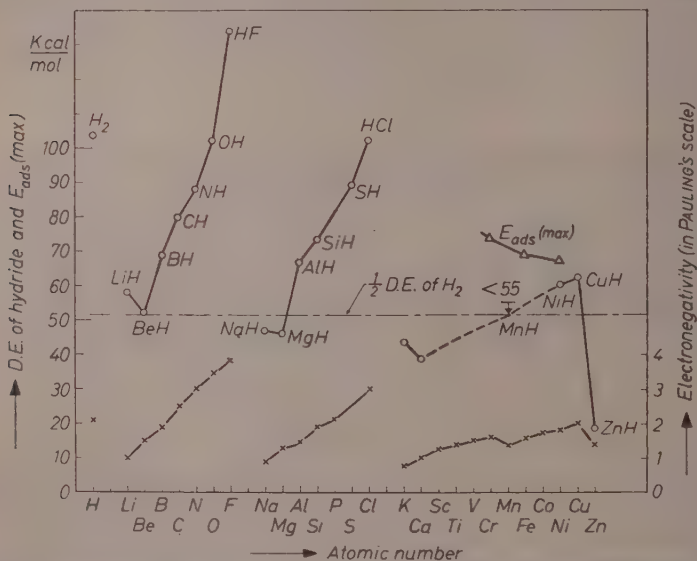


Fig. 1. Dissociation energies of hydrides, electronegativities of elements in PAULING's scale, and the strength of chemisorption bond of hydrogen in initial adsorption

○--- D. E. of hydride ×--- Electronegativity △--- $E_{ads}(max)$

satisfying WALSH's empirical relation⁹, so that it is suggested that the D. E. of CoH must be slightly smaller than that of NiH . Owing to pre-dissociation, the exact value of D. E. of MnH has not yet been obtained, but it is concluded¹⁰ that it should be smaller than 55 kcal/mol. The parallelism between bond energy and electronegativity of the constituent elements can never be an accidental phenomenon but

⁹ A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 207 (1951) 13.

¹⁰ A. G. GAYDON, Dissociation Energies (Chapman and Hall, Ltd., London, 2nd ed., 1953).

is an essential feature in the quantum chemistry. The electronegativity of elements, as pointed out by GORDY¹¹, increases with the increase of $e Z_{eff}/r$. [Here, $e Z_{eff}$ denotes the effective nuclear charge of the element acting on its valence shell at distance r from the nucleus, r being the single bond radius.] The binding of electrons in the molecular orbital, on the other hand, is related to that in the atomic orbitals of constituents from which the molecular orbital is constructed. Accordingly, one may expect that the bond strength of hydrides increases with the increase of Z_{eff}/r , i. e., of the electronegativity of the partner element.

Table I. *Some physical constants of hydrides* and electronegativity of elements*

Hydride	Inter-nuclear distance (Å)	Wave number of vibration (cm ⁻¹)	Dissociation energy (kcal/mol)	Electronegativity of Metallic element in PAULING's scale
<i>CuH</i>	1.46	1,940	62	2.0
<i>NiH</i>	1.47	1,927	60	1.8
<i>CoH</i>	1.54	1,890	—	1.7
<i>MnH</i>	1.73	1,491	<55	1.4

* The values are taken from HERZBERG's monograph: *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Diatomic Molecules*, 2nd ed. (New York, D. van Nostrand Co., Inc., 1950).

Next the strength of chemisorption bond of hydrogen comes into question. In usual cases, the energy of a chemisorption bond may approximately be equated to the heat of evaporation of chemisorbed hydrogen, i. e. half the sum of heat of adsorption and D. E. of hydrogen molecule. The calorimetric measurement, as pointed out by BECKER³, does not give true values of the initial heat of adsorption on evaporated metal films but somewhat smaller values*. For convenience, however, we will assume these values in what follows, inasmuch as the validity of the conclusions derived may not be affected by the use of them.

Now let us denote by E_{ads} (max) the maximum energy of chemisorption bond which is observed in the initial stage of adsorption.

¹¹ W. GORDY, *Physic. Rev.* **46** (1946) 604.

* This view is conclusively proved through the recent works by GOMER and his coworkers. [G. GOMER, R. WORTMAN and R. LUNDY, *J. Chem. Physics* **26** (1957) 1147; **27** (1957) 1099.]

The value of E_{ads} (max) for nickel, iron and chromium are 67, 69 and 74 kcal/mol¹², respectively, as shown in Fig. 1. E_{ads} (max) of nickel is larger than D. E. of NiH , and it may be concluded, according to the above discussion about the value of D. E. of hydrides, that the same is the case with iron, chromium, and others. This feature cannot be explained if the chemisorbed hydrogen occupies such a position as shown in Fig. 2 (a). This bond will be referred to as a simple chemisorption bond. The cloud of non-bonding electrons in the hydride is distorted by bonding electrons in such a way that the total energy of

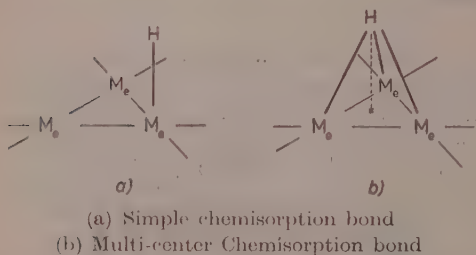


Fig. 2. Two alternative models for chemisorption bond. Me represents the metal atom

the molecule takes the minimum value. In chemisorption of hydrogen, on the other hand, the distribution of non-bonding electrons differs from that in the hydride owing to the interference by other atoms in the metal, which would result in a weaker bond in chemisorption.

This tendency must be further strengthened by the fact that the electronic state at the surface is different from that in the interior of the metal¹³, i. e., that lone pairs tend to occupy those d-orbitals of surface atoms which are directed outward so as to offer as many d-holes as possible for the cohesion of the metal, leading to an increase of the promotional energy in the formation of the chemisorption bond.

Thus the experimental result:

$$E_{ads} \text{ (max)} > \text{D. E. (hydride)}$$

¹² O. BEECK, *Advances in Catalysis*, II (1950) 151; A. WHEELER, *Structure and Properties of Solid Surfaces*, p. 439 (Univ. Chicago Press, 1953).

¹³ In germanium, surface dangling bonds have the tendency to form pair-bonds between themselves^{13a}. For nickel in which the d-band is almost fully occupied and contributes little to the cohesion, on the other hand, the situation is quite different.

^{13a} R. E. SCHLIER and H. E. FARNSWORTH, *Semiconductor Surface Physics*, p. 3 (Univ. Penn. Press, 1957). Their interpretation is not always generally accepted, since some one are doubtful to the cleanliness of the surface of their sample. [cf. the discussion in the above monograph¹²].

rejects the possibility of a simple chemisorption bond and justifies the model of a multi-center chemisorption bond shown in Fig. 2 (b). The multi-center orbital¹⁴ (or bridged structure)¹⁵ arises in such a molecule that available valence electrons are less than valence orbitals, e. g., silver-olefin complex ion¹⁶ and diborane¹⁷. In its theoretical treatment the use of molecular orbital is essentially required. The chemisorption of hydrogen on a transition metal with an electron-deficient d-band is similar to the above examples, though the state of affairs is much more complex.

Using slow electron diffraction, DAVISON and GERMER¹⁸ have found such a geometrical configuration of the adsorbed film on a single crystal of nickel as shown in Fig. 3. This is of interest in connection with the present postulate, although, owing to the limitation of vacuum technique available at that time, we cannot unfortunately know what the adsorbate is.

The clean surfaces of gold, silver and copper do not chemisorb hydrogen¹², so far as shown by the studies up to 0°C, while D. E. of *AuH*, *AgH* and *CuH* are somewhat larger than those of hydrides of transition metals. This is because there is a marked difference between the electronic states of the atomic and metallic phases of noble metals, i. e., the top of d-band in the latter phase is located far below the Fermi level. In these metals, therefore, the promotional energy

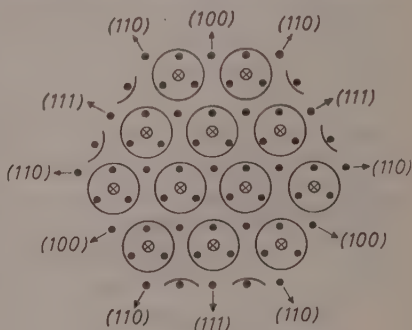


Fig. 3. The geometrical configuration of adsorbed film of unknown component on (111) plane of nickel. (reproduced from DAVISON and GERMER)

• Nickel atoms in surface layer

⊗ Adsorbed gas atoms. The circles represent the spheres of action of the gas atoms

¹⁴ K. S. PITZER, Quantum Chemistry, Chap. 8 (Constable Co., London 1955).

¹⁵ C. A. COULSON, Valence, (Oxford Univ. Press, 1952).

¹⁶ J. S. KASPER, C. M. LUCHT and D. HARKER, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 881.

¹⁷ H. C. LONGUET-HIGGINS and R. P. BELL, J. chem. Soc. [London] **1943**, 250; K. S. PITZER, J. Amer. chem. Soc. **67** (1945) 1126; W. C. PRICE, J. chem. Physics **16** (1948) 894.

¹⁸ DAVISON and GERMER, Physic. Rev. **43** (1933) 292.

for a chemisorption bond will not be compensated if the d-orbital is necessarily to take part in its formation¹⁹, making the process endothermic.

III. Surface Heterogeneity

The heat of chemisorption of hydrogen on evaporated films depends remarkably upon the coverage as shown in Fig. 4, which is reproduced from TRAPNELL's monograph²⁰. This coverage dependency

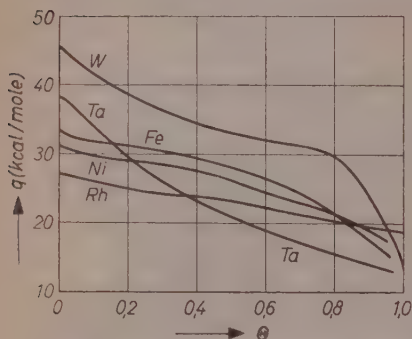


Fig. 4. The dependency of heats of adsorption of hydrogen over evaporated metal films on coverage (reproduced from TRAPNELL's monograph)

of adsorption heat may be attributed to the surface non-uniformity²¹, as proved in some cases by field emission microscope²². If the chemisorbed hydrogen takes such a position as shown in Fig. 2 (b), the heat of adsorption will depend sensitively upon the distance between the metal atoms at the surface, the kind of surface net-plane, and defective structures, which may cause the non-uniformity of a clean surface for adsorption.

Another characteristic feature in Fig. 4 is that the degree of heterogeneity is smaller in nickel and rhodium than in tungsten, tantalum and iron. The members of the first

group with smaller concentration of d-holes have the face-centered cubic or hexagonal closepacked structure, in which d-electrons constitute a nearly closed shell or an inner core contributing little to the metallic cohesion, the d-band being comparatively narrow²³. In other words, the atomic distance in these metals is only slightly shorter than the diameter of the respective d-shell, so that the coupling between

¹⁹ M. BOUDART, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 1534; R. J. MIKOVSKY, M. BOUDART and H. S. TAYLOR, *ibid.* **76** (1956) 3814; B. M. W. TRAPNELL, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **218** (1953) 566.

²⁰ B. M. W. TRAPNELL, Chemisorption (Butterworths Scientific Pub. Co., 1955).

²¹ H. S. TAYLOR, Advances in Catalysis, I **1** (1948); A. WHEELER, *loc. cit.*

²² R. WORTMAN, R. GOMER and R. LUNDY, J. chem. Physics **24** (1956) 161.

²³ W. HUME-ROTHERY and B. R. COLES, Advances in Physics **3** (1954) 149; N. F. MOTT and H. JONES, Theory of the Properties of Metals and Alloys (Oxford Univ. Press, 1936).

electrons in the neighboring d-orbitals is weak. Then, the energy levels of the d-orbitals of surface atoms may be relatively insensitive to the geometry. From these considerations we may conclude that the promotional energy for the rearrangement of d-electrons in favor of chemisorption-bond formation is small, and that the degree of surface heterogeneity will be small.

In the second group, having body-centered cubic structure, on the other hand, d-electrons play an important role in the metallic binding on account of a large number of d-holes, its d-band being wide²³. This view is supported by the study of magnetic scattering of neutrons²⁴; namely, the zero magnetic moment of *W*, *Nb*, *Mo* and *V*, and the very small values for *Cr* and *Mn* show the inapplicability of the model of localized d-electrons, i. e., a narrow d-band. Thus, the levels of d-electrons at surface atoms are seriously affected by the surface geometry, which would give rise to marked non-uniform nature of the surface in adsorption processes. Lastly, it may be worthy of notice that the above consideration is equally warrantable to either model of chemisorption given in Figs. 2 (a) and (b).

IV. Conclusion

ELEY¹ has concluded that he cannot make a choice between the structures shown in Figs. 2 (a) and (b). This follows as a logical consequence from the empirical formula used by him which is based on PAULINGS method²⁵. In his calculation the characteristics of surface have not been taken into account. TRAPNELL and his coworkers²⁶, on the other hand, emphasise the importance of surface states in chemisorption. This is right in some sense, but it must be mentioned that the formal discussion of surface states²⁷ is inadequate to describe the surface nature, since the deformation of the crystal structure at the surface has been anticipated theoretically²⁸ and actually found for

²⁴ G. E. BACON, Neutron Diffraction (Cambridge Univ. Press, 1955).

²⁵ L. PAULING, The Nature of Chemical Bond (Cornell Univ. Press, New York, 1948).

²⁶ K. C. PICKUP and B. M. W. TRAPNELL, J. chem. Physics **25** (1956) 182.

²⁷ I. TAMM, Phys. Z. Sowjetunion **1** (1932) 733; W. SHOCKLEY, Physic. Rev. **56** (1939) 317; E. T. GOODWIN, Camb. Phil. Soc. **35** (1939) 205, 221, 232; K. ARTMANN, Z. Physik **131** (1952) 244.

²⁸ C. HERRING, Metal Interfaces, p. 1 (Amer. Soc. for Metals, Ohio, 1952); cf. J. H. DE BOER, Advances in Catalysis, VIII, p. 18 (1956).

germanium¹³ in the highest vacuum available in which a surface can be maintained free from contamination. Hence, rather qualitative investigations of the chemisorption bond will be desired in the present stage to elucidate its nature.

Acknowledgement

The authors thanks are due to Professor A. KOBAYASHI, Professor T. HORI and Professor T. KWAN who read the manuscript and gave valuable discussion and suggestions.

The Institute for Atomic Energy, The St. Pauls University, Ikebukuro, Tokyo,
Japan

Zustandssumme und freie Enthalpie von OH

Von

GÜNTHER BAUMANN

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 11. 57)

Mit Hilfe einer in einer früheren Arbeit des Verfassers dargelegten Methode zur exakten Berechnung der inneren Zustandssumme zweiatomiger Moleküle wird die Zustandssumme und die freie Enthalpie des Radikals OH für die Temperaturen 2000, 5000, 6000, 8000 und 10000° K berechnet. Die in der Literatur angegebenen Konstanten für die Schwingungsterme werden diskutiert und die höchsten Schwingungsniveaus graphisch ermittelt. Die Rotationsquantenzahl des höchsten existenzfähigen Rotationsniveaus für jeden Schwingungszustand wird mit Hilfe effektiver Potentialkurven für das rotierende Molekül bestimmt, die auf Grund des HULBURT-HIRSCHFELDER-Potentials berechnet wurden. Die Ergebnisse von strenger und näherungsweiser Summation werden verglichen.

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit wurde die allgemeine Methode zur exakten Berechnung der Zustandssumme, wie sie bei hohen Temperaturen angewendet werden muß, entwickelt¹. In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe dieser Methode Zustandssumme und freie Enthalpie des Radikals OH , das sowohl bei Verbrennungsprozessen als auch bei elektrischen Entladungen und den Erscheinungen der hohen Atmosphäre eine sehr wesentliche Rolle spielt, berechnet. Soweit möglich, werden die Ergebnisse mit denen anderer Autoren verglichen. Das OH eignet sich besonders gut für eine Anwendung des neuen Verfahrens, weil es spektroskopisch ziemlich eingehend untersucht wurde, so daß eine genügende Anzahl von Molekülkonstanten vorhanden ist, um die Verwendung des genaueren, aber aufwendigeren Verfahrens zu ermöglichen und zu rechtfertigen.

¹ G. BAUMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge, im Erscheinen. Im folgenden mit I bezeichnet.

Um eine Möglichkeit zum Vergleich mit der übrigen Literatur zu haben, wurden die vom National Research Council 1952 empfohlenen Werte der physikalischen Grundkonstanten² verwendet. Dies sind im wesentlichen die Werte von DU MOND und COHEN 1951³, die sich von den neueren Werten dieser Autoren⁴ etwas unterscheiden.

2. Der $X^2\Pi$ -Grundzustand

A. Schwingungsterme

Die niedrigeren Schwingungsniveaus des $X^2\Pi$ -Zustandes wurden in letzter Zeit von einer Reihe von Autoren untersucht⁵⁻¹⁴.

Auf Grund ihrer Meßwerte der Zustände $v = 4$ bis $v = 6$ sowie der Ergebnisse von DIEKE und CROSSWHITE⁶ geben HERMAN und HORNBECK⁵ eine dreikonstantige Formel für die Schwingungsterme an. Nach ihrer Auffassung sind jedoch die Meßwerte so gut, daß auch die Aufstellung einer vierkonstantigen Formel gerechtfertigt ist. CHAMBERLAIN und ROESLER¹⁴ haben ihre Werte für die Schwingungsniveaus $v = 7$ bis $v = 9$ mit den Ergebnissen von HERMAN und HORNBECK sowie DIEKE und CROSSWHITE⁶ koordiniert und sowohl durch eine vierkonstantige als auch durch eine fünfkonstantige Formel dargestellt. Die von den genannten Autoren erhaltenen Koeffizienten der allgemeinen Formel

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3 - \omega_e z_e(v + 1/2)^4 + \omega_e u_e(v + 1/2)^5 \quad (1)$$

sind in Tab. 1 angegeben.

² F. D. ROSSINI, F. T. GUCKER, JR., H. L. JOHNSTON, L. PAULING and G. W. VINAL, *J. Amer. chem. Soc.* **74** (1952) 2699.

³ J. W. M. DU MOND and E. R. COHEN, *Physic. Rev.* **82** (1951) 555.

⁴ J. W. M. DU MOND and E. R. COHEN, *Rev. mod. Physics* **25** (1953) 691.

⁵ R. C. HERMAN and G. H. HORNBECK, *Astrophysic. J.* **118** (1953) 214.

⁶ G. H. DIEKE and H. M. CROSSWHITE, Bumblebee Series Rep. No. 87, The Johns Hopkins University 1948.

⁷ A. B. MEINEL, *Astrophysic. J.* **111** (1950) 555.

⁸ A. B. MEINEL, *Astrophysic. J.* **112** (1950) 120.

⁹ J. W. CHAMBERLAIN and N. J. OLIVER, *Physic. Rev.* **90** (1953) 1118.

¹⁰ G. DEJARDIN, J. JANIN und M. PEYRON, *C. R. Acad. Sci. [Paris]* **234** (1952) 1866.

¹¹ G. DEJARDIN, J. JANIN und M. PEYRON, *C. R. Acad. Sci. [Paris]* **235** (1952) 538.

¹² G. DEJARDIN, J. JANIN und M. PEYRON, *Physic. Rev.* **90** (1953) 359.

¹³ W. S. BENEDICT, E. K. PLYLER and C. J. HUMPHREYS, *J. chem. Physics* **21** (1953) 398.

¹⁴ J. W. CHAMBERLAIN and F. L. ROESLER, *Astrophysic. J.* **121** (1955) 541.

Die für das in I angegebene Kriterium bezüglich der Übereinstimmung zwischen Termformel und Dissoziationsenergie $D_o = 3,345$ eV¹⁵ benötigten Werte v_{D1} (I, Gl. 6) und v_{D2} (I, Gl. 7), die ja alle gleich sein sollten, sind ebenfalls in Tab. 1 eingetragen. Man sieht daraus, daß sämtliche Termformeln mit der Dissoziationsenergie, die als gesichert angenommen werden kann, nicht verträglich und deshalb für die Berechnung der hohen Schwingungsniveaus nicht verwendbar sind. Die beste Übereinstimmung wird bei der fünfkonstantigen Formel von CHAMBERLAIN und ROESLER erreicht. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der graphischen Extrapolation der Kurve $\Delta G_{v+1/2} = f(v)$ auf Grund der Zahlenwerte von HERMAN und HORNBECK bzw. von CHAMBERLAIN und ROESLER nach der in I angegebenen Methode, sowie zum Vergleich die aus den 4 Termformeln Tab. 1 gewonnenen Kurven $\Delta G_{v+1/2} = f(v)$. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß die Extrapolation ziemlich sicher durchführbar ist und daß sich die Extrapolation aus den bei HERMAN und HORNBECK angegebenen 6 Meßwerten von der aus den bei CHAMBERLAIN und ROESLER angegebenen 9 Meßwerten nur wenig unterscheidet. Man sieht außerdem, daß sich die aus den Termformeln erhaltenen Kurven den beiden Extrapolationen um so mehr nähern, je mehr Meßpunkte zur Aufstellung der Termformel herangezogen werden konnten und je mehr Konstanten die Termformeln enthalten. Die graphische Näherung ergibt also bereits mit Hilfe von 6 Meßpunkten bessere Werte für die höheren Terme als die aus 9 Meßwerten berechneten Termformeln. Bei einer Betrachtung der Lage der 6 bzw. 9 Meßpunkte im Vergleich zum gesamten Kurvenverlauf ist auch zu erkennen, daß es praktisch unmöglich ist, allein aus diesen Punkten, die, jedenfalls soweit es sich um die Messungen von HERMAN und HORNBECK handelt, noch nahezu auf einer Geraden liegen, ohne weitere Anhaltspunkte den ganzen weiteren Kurvenverlauf zu extrapolieren, wie es bei der Aufstellung von Termformeln im allgemeinen geschehen muß. Das Versagen der Termformeln bei großen Werten von v ist also nicht verwunderlich. Aus diesem Grund erscheint auch die von HORNBECK¹⁶ durchgeführte Neubestimmung der Dissoziationsenergie von OH (4,63 eV) auf Grund

¹⁵ National Bureau of Standards, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular 500 (1952).

¹⁶ G. A. HORNBECK, Fifth Symposium on Combustion (30. 8.—3. 9. 1954), 790, Reinhold, New York 1955.

einer BIRGE-SPONER-Extrapolation aus den Werten von HERMAN und HORNBECK nicht gerechtfertigt.

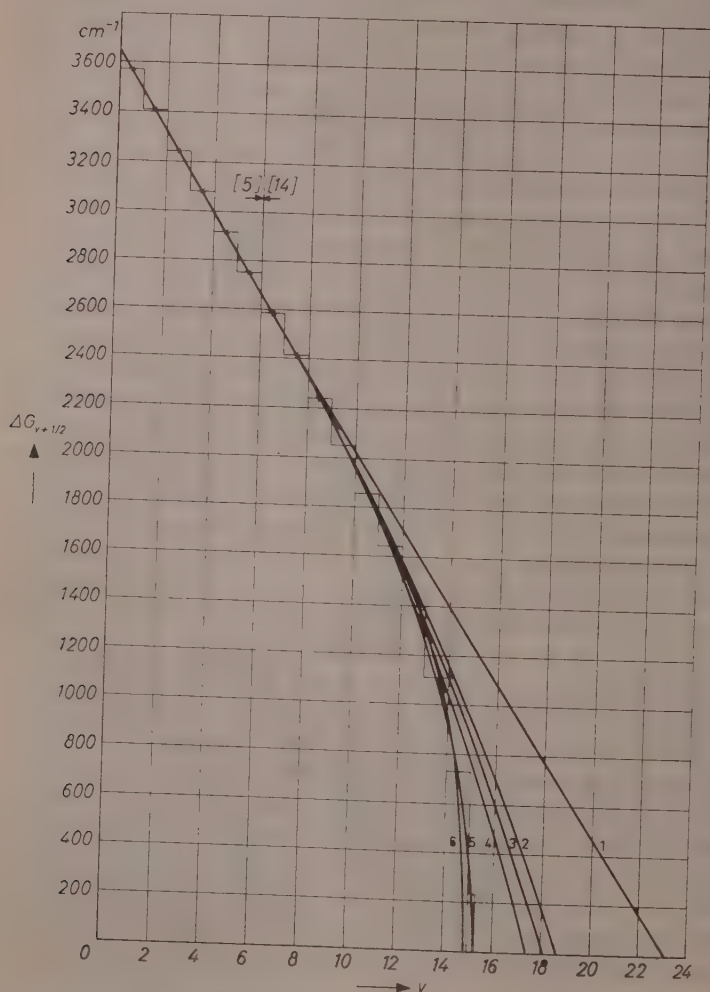


Abb. 1. Graphische Bestimmung der hohen Schwingungsniveaus von OH

1: [5], 3 Konstanten

2: [5], 4 Konstanten

3: [14], 4 Konstanten

4: [14], 5 Konstanten

5: Erste Extrapolation

6: Zweite Extrapolation

Die aus den beiden Extrapolationen bzw. den verschiedenen Termformeln gewonnenen Werte $G(v)$ sind in Tab. 2 zusammengestellt. Bei der numerischen Rechnung wurden die durch die Extrapolation aus den Werten von CHAMBERLAIN und ROESLER gewonnenen Termwerte verwendet.

B. Rotationsterme

Die Rotationsniveaus wurden nach den Gln. (15) und (16) von I berechnet. Die Werte der Konstanten B_v , D_v und Y_v wurden der Arbeit von HERMAN und HORNBECK⁵ entnommen bzw. aus den dort angegebenen Formeln berechnet. Die Konstante der A -Verdopplung wurde bei HERMAN und HORNBECK nur für die eine Komponente $F_1(K)$ des Dubletts bestimmt. Da aber die Konstanten für die beiden Dublettkomponenten nicht gleich sind und auch in anderer Weise von der Schwingungsquantenzahl abhängen, mußte auf die Berücksichtigung der A -Verdopplung verzichtet werden.

C. Das Abbrechen der rotatorischen Zustandssumme

Zur analytischen Darstellung des in Gl. (14) der Arbeit I eingehenden normalen Potentialverlaufs wurde die von HULBURT und HIRSCHFELDER¹⁷ angegebene Funktion

$$V(x) = D_e \{ [1 - \exp(-\beta x)] + \delta \beta^3 x^3 \exp(-2\beta x) [1 + b\beta x] \} \quad (2)$$

mit

$$x = r - r_e \quad (3)$$

$$\beta = \left(\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e h} \right)^{1/2} \omega_e \quad (4)$$

$$\delta = 1 - \frac{1}{\beta r_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6 B_e^2} \right) \quad (5)$$

Tabelle 1. Konstanten der Termformeln und letztes diskretes Niveau

	ω_e cm ⁻¹	$\omega_e x_e$ cm ⁻¹	$\omega_e y_e$ cm ⁻¹	$\omega_e z_e$ cm ⁻¹	$\omega_e u_e$ cm ⁻¹	v_{D_2}	v_{D_1}
[5], 3 Konst.	3734,09	82,665	0,0940			23	13
[5], 4 Konst.	3738,48	85,482	0,7232	0,04544		18	14
[14], 4 Konst.	3739,94	86,350	0,9046	0,05763		18	14
[14], 5 Konst.	3737,90	84,965	0,5398	0,01674	- 0,001637	17	14

¹⁷ H. M. HULBURT and J. O. HIRSCHFELDER, J. chem. Physics 9 (1941) 61.

Tabelle 2. *Schwingungsniveaus von OH*

v	[5], 3 Konst. $G(v) - G(0)$ cm^{-1}	[5], 4 Konst. $G(v) - G(0)$ cm^{-1}	[14], 5 Konst. $G(v) - G(0)$ cm^{-1}	[14], 4 Konst. $G(v) - G(0)$ cm^{-1}	1. Extrapolation $G(v) - G(0)$ cm^{-1}	2. Extrapolation $G(v) - G(0)$ cm^{-1}
0	1846,39	1847,96	1848,49	1847,78		
1	5415,46	5417,60	5418,38	5417,41		
2	8820,04	8821,46	8822,05	8821,34		
3	12060,70	12061,71	12062,14	12061,60		
4	15138,01	15139,42	15139,94	15139,32		
5	18052,52	18054,55	18056,35	18054,51		
6	20804,80	20805,99	20806,87	20805,95		
7	23395,43	23391,56	23391,69	23390,88		
8	25824,95	25807,95	25805,41	25804,92		
9	28093,93	28050,75	28042,52	28041,75		
10	30202,95	30114,52	30095,97	30093,04	28050,75	
11	32152,55	31992,69	31957,53	31948,16	30121	
12	33943,31	33677,57	33616,88	33594,01	32006	31948,16
13	35575,79	35160,44	35063,37	35014,83	33693	33589
14	37050,56	36431,46	36284,29	36192,05	35154	34991
15	38368,17	37479,70	37265,69	37103,97	36330	36108
16	39529,20	38293,13	37992,26	37725,69		36839
17	40534,20	38858,67	38447,29	38028,86		
18	41383,74	39162,10	38612,70			
19	42078,39	39188,19				
20	42618,70					
21	43005,25					
22	43238,59					
23	43319,29					

$$b = 2 + 1/c \left\{ 7/12 - \frac{1}{(\beta r_e)^2} \left[5/4 + 5 \frac{\alpha_e \omega_e}{12 B_e^2} + 5 \left(\frac{\alpha_e \omega_e}{12 B_e^2} \right)^2 - \frac{2 \omega_e x_e}{3 B_e} \right] \right\} \quad (6)$$

verwendet, wobei D_e die vom Potentialminimum (also $v = -1/2$) aus gezählte Dissoziationsenergie und

$$r_e = \left(\frac{\hbar^2}{4\pi c \mu B_e} \right)^{1/2} \quad (7)$$

der Gleichgewichtskernabstand ist. Die HULBURT-HIRSCHFELDER-Funktion stellt nach HERZBERG¹⁸ bereits eine wesentlich bessere Näherung für den Potentialverlauf dar als die einfache Morsefunktion. Noch genauer ist die graphische Methode von KLEIN und RYDBERG¹⁹⁻²¹ zur punktweisen Konstruktion der Potentialkurve sowie die von REES²² stammende analytische Darstellung dieses Verfahrens. Bei beiden Verfahren ist jedoch die praktische Auswertung außerordentlich mühevoll und langwierig. Im vorliegenden Fall ist dieser Aufwand nicht gerechtfertigt und die Anwendung der noch relativ einfachen HULBURT-HIRSCHFELDER-Funktion ausreichend, die, wie aus I, Abb. 2 zu ersehen ist, von der Morse-Funktion nicht allzusehr abweicht. Abb. 2 von I zeigt die mit Hilfe der HULBURT-HIRSCHFELDER-Funktion gewonnenen effektiven Potentialkurven für das rotierende Molekül und Abb. 3 von I die Höhe des Potentialwalles als Funktion von K , woraus man dann für jeden Schwingungszustand die Quantenzahl K_D des letzten stabilen Rotationszustandes erhält.

D. Vergleich zwischen strenger und näherungsweise Summation über die Rotationsterme

In I wurde gezeigt, daß bei der Bildung der rotatorischen Zustandssumme für ein bestimmtes Schwingungsniveau die Entwicklung des Integranden mit Abbrechen nach dem zweiten Glied und anschließender Integration bis zur Rotationsquantenzahl $K = \infty$ bei hohen Temperaturen nicht erlaubt ist und zu beträchtlichen Fehlern führen kann. (Entsprechendes gilt ja auch für die oszillatorische Zustandssumme.) Zur Veranschaulichung wurde die rotatorische Zustandssumme für

¹⁸ G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. van Nostrand, New York 1953.

¹⁹ O. KLEIN, *Z. Physik* **76** (1932) 226.

²⁰ R. RYDBERG, *Z. Physik* **73** (1932) 376.

²¹ R. RYDBERG, *Z. Physik* **80** (1933) 514.

²² A. L. REES, *Proc. phys. Soc.* **59** (1947) 998.

$v = 4$ und $v = 13$ in Abb. 2 und Abb. 3 graphisch als Fläche dargestellt, d. h. es wurde für die Komponente $F_1(K)$ des OH einerseits die Funktion

$$\varphi(K) = 2(K + 1) \exp \left\{ -\frac{hcF_1(K, v)}{kT} \right\}, \quad (8)$$

andererseits die durch die Entwicklung der in die Form

$$\varphi(K) = 2(K + 1) \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [F_1(K) + D_v K^2 (K + 1)^2 - D_v K^2 (K + 1)^2] \right\} \quad (9)$$

umgeschriebenen Funktion $\varphi(K)$ entstandene Funktion

$$\psi(K) = 2(K + 1) \left\{ 1 + \frac{hc}{kT} D_v K^2 (K + 1)^2 \right\} \exp \left\{ -\frac{hc}{kT} [F_1(K) + D_v K^2 (K + 1)^2] \right\}, \quad (10)$$

die ja entsprechend der Theorie von MAYER und MAYER zu verwenden wäre, über der Rotationsquantenzahl K aufgetragen. Die Zustandssumme ist nun, wenn die Summe durch das Integral ersetzt wird, was ja mit guter Näherung möglich ist, in einen Fall durch die Fläche

$$(z_{rot})_v = \int_{K=0}^{K_D} \varphi(K) dK \quad (11)$$

gegeben, im andern Fall durch

$$(z_{rot})_v = \int_{K=0}^{\infty} \psi(K) dK. \quad (12)$$

Man sieht aus den Abb. 2 und 3, die für $T = 10000^\circ K$ gezeichnet sind, daß der Ersatz von Gl. (11) durch die Näherung Gl. (12) zu Abweichungen führt, die mit steigenden Werten von v außerordentlich groß werden. Der Fehler in der gesamten Zustandssumme des Elektronenterms ist natürlich wesentlich kleiner, da der Beitrag der hohen Schwingungsniveaus, also auch ihrer Fehler, nicht allzu groß ist. Immerhin ist nach Abb. 3 der Fehler bei Verwendung von Gl. (12) bei $v = 13$ etwa 20mal so groß, als wenn dieses Niveau überhaupt vernachlässigt würde!

Ganz analoge Verhältnisse findet man bei der Summation über alle Schwingungsniveaus, also bei der Bildung von $z_{os, rot}$.

E. Ergebnisse der Zustandssummenberechnung für den $^2\Pi$ -Zustand

Nachdem nunmehr alle benötigten Zahlenwerte bekannt sind, kann jetzt die Zustandssumme des $^2\Pi$ -Zustandes mit Hilfe der Formeln von I berechnet werden. Die benötigten Exponentialfunktionen wurden den Tafeln von LÖSCH²³ entnommen. Die Ergebnisse der Rechnung sind für die Temperaturen 2000°K, 5000°K, 6000°K, 8000°K und 10000°K in Tab. 3 zusammengestellt.

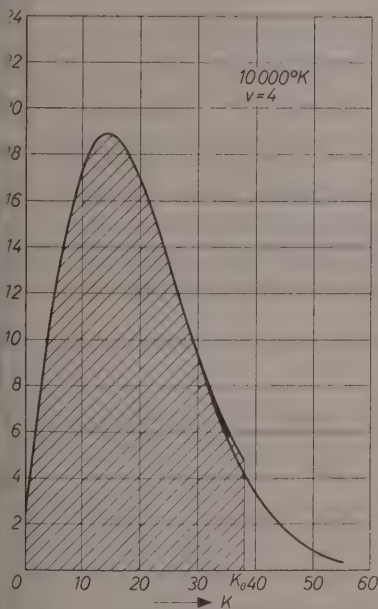


Abb. 2. Zustandssumme $(z_{rot})_v$ von OH für $v = 4$ und 10000°K

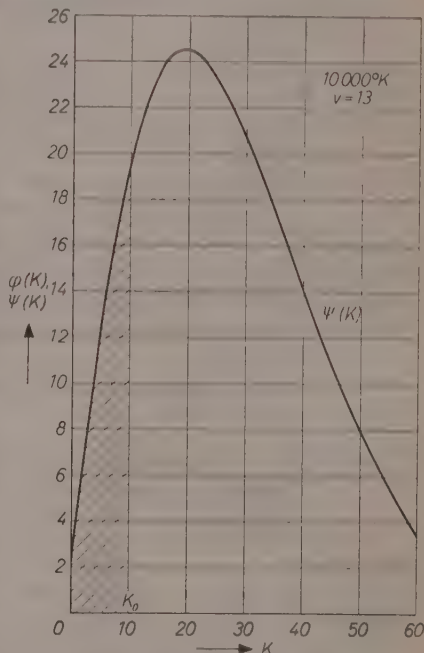


Abb. 3. Zustandssumme $(z_{rot})_v$ von OH für $v = 13$ und 10000°K

3. Der $A^2\Sigma^+$ -Zustand des OH

Die vorhandenen Rotations- und Schwingungsdaten⁶ reichen für eine exakte Berechnung des Rotations-Schwingungs-Anteils der Zustandssumme nicht aus. Da aber der Beitrag des gesamten Terms wegen

²³ F. LÖSCH, Siebenstellige Tafeln der elementaren transzendenten Funktionen. Springer 1954.

Tabelle 3. Zustandssumme und freie Enthalpie von OH

$T^{\circ} K$	$(z_{osz, rot})^{3II}$	$(z_{osz, rot})^{3\Sigma}$	$\exp\left(-\frac{T_e hc}{kT}\right) \cdot (z_{osz, rot})^{3\Sigma}$	z'	$-\frac{U}{RT}$	$z' [25]$	$z' [26]$
2000	333,208 3		0,000000	$1,043\,198 \cdot 10^{11}$	25,370728	$1,042\,77 \cdot 10^{11}$	$1,042\,83 \cdot 10^{11}$
5000	639,301 2	370,749	0,000011	$4,013\,200 \cdot 10^{12}$	29,020611	$4,004\,82 \cdot 10^{12}$	$3,962\,35 \cdot 10^{12}$
6000	775,648 6	514,844	0,000306	$8,724\,281 \cdot 10^{12}$	29,797131	$8,708\,21 \cdot 10^{12}$	
8000	1499,998 3	893,976	0,022739	$3,061\,657 \cdot 10^{13}$	31,052564		
10000	2255,048 7	1411,937	0,342277	$8,052\,926 \cdot 10^{13}$	32,019642		

des großen Wertes von $T_e = 32682,5 \text{ cm}^{-1}$ ist auch bei den höchsten Temperaturen noch sehr klein ist, ist jedoch der Fehler in der Gesamtzustandssumme vernachlässigbar klein, wenn der Anteil des $A^2\Sigma^+$ -Zustandes nach der Methode von MAYER und MAYER²⁴ und ohne Berücksichtigung der Dublettaufspaltung berechnet wird. Die Ergebnisse der numerischen Berechnung sind in Tab. 3 enthalten.

4. Die gesamte Zustandssumme des OH

Nachdem nunmehr die einzelnen Anteile der Zustandssumme bekannt sind, kann diese selbst berechnet werden. Mit den Ausdrücken für die innere Zustandssumme aus I wird, wenn die translatorische Zustandssumme in der Form geschrieben wird, die für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten und der freien Enthalpie erforderlich ist,

$$z' = \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \frac{k}{p_0} T^{3/2} z^{(i)} = \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \frac{k}{p_0} T^{3/2} \left\{ (z_{osz, rot})_{3II} + (z_{osz, rot})_{3\Sigma} \exp\left(-\frac{hcT_e}{kT}\right) \right\}. \quad (13)$$

Als Einheitsdruck wird $p_0 = 1 \text{ atm} = 1,013250 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$ angenommen. Bei der Berechnung der Masse m ist selbstverständlich (obwohl dies nicht alle Autoren tun) die Masse der reinen Isotopen O^{16} und H^1 einzusetzen, da sich ja sämtliche verwendeten Moleküldaten auf $O^{16}H^1$ beziehen.

In Tab. 3 sind die beiden Anteile der inneren Zustandssumme in Gl. (13), die gesamte Zustandssumme und die daraus gewonnene freie Enthalpie zusammengestellt. Zum Vergleich sind außerdem noch die Werte

²⁴ J. E. MAYER and M. G. MAYER, Statistical Mechanics, Wiley, New York 1950.

aus dem NACA-Bericht 1037²⁵ sowie diejenigen Werte, die von HAAR und FRIEDMANN²⁶ nach einer von diesen Autoren für die Anwendung auf ²H-Zustände verallgemeinerten MAYER und MAYER-Methode mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen erhalten wurden, aufgeführt. Die Abweichung in der Zustandssumme bei 5000°K zwischen der vorliegenden Berechnung und der von HAAR und FRIEDMANN beträgt 1,3 %. Wenn man bedenkt, daß die Zustandssumme als Faktor in die Gleichgewichtskonstante eingeht und daß sie normalerweise auf 7 Ziffern, also auf eine Genauigkeit von 10⁻⁶ angegeben wird, ist diese Abweichung recht beträchtlich. Dazu ist zu beachten, daß ja die zu erwartenden Differenzen zwischen dem hier angewandten genauen Verfahren und der verallgemeinerten Theorie von MAYER und MAYER bei Temperaturen oberhalb 5000°K noch ganz wesentlich größer werden.

Der Verfasser ist den Leitern des Forschungsinstitutes für Physik der Strahlantriebe, Stuttgart, Herrn Dr. E. SÄNGER und Frau Dr. I. SÄNGER-BREDT für ihr reges Interesse an der vorliegenden Arbeit und die Ermöglichung ihrer Durchführung im Rahmen des Auftrages 58/55 des Bundesverkehrsministeriums zu großem Dank verpflichtet.

Forschungsinstitut für Physik der Strahlantriebe, Stuttgart

²⁵ V. N. HUFF, S. GORDON and V. E. MORELL, NACA Rep. 1037 (1951).

²⁶ L. HAAR and A. S. FRIEDMANN, J. chem. Physics 23 (1955) 869.

Die Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen des flüssigen und festen Quecksilbers

Von

H. GERISCHER und M. KRAUSE

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 11. 57)

Die kürzlich publizierte Doppelimpuls-Methode zur Untersuchung sehr schneller Elektrodenreaktionen wird genauer beschrieben. Für die Reaktion $2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} \cdot \text{aq} + 2 e^-$ konnte die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion mit erhöhter Genauigkeit gemessen werden. Ein Vergleich des Reaktionsablaufs am flüssigen und festen Quecksilber ergab, daß die Unterschiede sehr gering sind und keine nachweisbare Änderung im Mechanismus der Durchtrittsreaktion eintritt.

Wir haben vor kurzem die Geschwindigkeit der Reaktion $2 \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} \cdot \text{aq} + 2 e^-$ in der Lösung des Perchlorates mit Hilfe der Wechselstrom-Methode und der potentiostatischen Methode gemessen¹. Die erhaltenen Werte für die Austauschstromdichte und den Durchtrittsfaktor waren allerdings noch um einen Faktor von etwa 2 unsicher, weil die Leistungsgrenze der dabei angewendeten Methoden bei den hohen Reaktionsgeschwindigkeiten dieses Systems erreicht war.

Ein neu entwickeltes galvanostatisches Verfahren, über das wir bereits kurz berichtet haben², schien uns geeignet, die damals erhaltenen Ergebnisse zu präzisieren und zu erweitern. Wir haben dabei versucht, mit dieser sehr empfindlichen Methode auch Unterschiede im Verhalten des flüssigen und des festen Quecksilbers nachzuweisen. Ein solcher Vergleich sollte aufschlußreich sein für die Rolle des Aufbaus einer geordneten, festen Phase bei Elektrodenreaktionen. Zugleich soll in dieser Veröffentlichung das neue Meßverfahren, die Doppelimpulsmethode, genauer erläutert werden.

¹ H. GERISCHER und K. E. STAUBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge 6 (1956) 118.

² H. GERISCHER und M. KRAUSE, Z. physik. Chem. Neue Folge 10 (1957) 264.

I. Meßverfahren

A. Theoretische Erläuterungen zur Untersuchungsmethode

Das Prinzip der Methode² beruht darauf, die Zeit für die Aufladung der Doppelschicht-Kapazität durch einen zusätzlichen Anfangsimpuls abzukürzen. Unmittelbar nach dem Abklingen des ersten Impulses soll dann der zweite Impuls gerade nur den FARADAYSchen Strom für die Elektrodenreaktion liefern. Zwei Fehlerquellen sind dabei zu beachten.

1. Auch während des ersten Impulses fließt bereits ein gewisser FARADAYScher Strom, der Konzentrationsänderungen bewirkt. Das hat eine Konzentrationspolarisation zur Folge, die wir abschätzen wollen. Bezeichnen wir die Stromdichte des zweiten Impulses mit i_2 , so wird man als ungünstigsten Fall annehmen dürfen, daß der Durchtrittsstrom j linear mit der Überspannung ansteigt und am Ende des ersten Impulses i_2 erreicht. j gehorcht dann etwa der Beziehung:

$$j \leq i_2 \cdot \frac{\eta(t)}{\eta_A} \quad t \leq t_A. \quad (1)$$

η_A ist die bei Ende des ersten Impulses erreichte Anfangsüberspannung. Da η während des ersten Impulses annähernd linear ansteigt, solange der Aufladestrom für die Doppelschichtkapazität groß bleibt gegenüber dem FARADAYSchen Strom (das ist gut erfüllt etwa für $i_1 > 5 i_2$), gilt für den zeitlichen Ablauf:

$$j \approx i_2 \cdot \frac{t}{t_1} \quad t \leq t_1. \quad (2)$$

Zur Abschätzung des Δc kann man vereinfacht während der Zeit t_1 mit dem Mittelwert von j rechnen:

$$\bar{j} \approx \frac{1}{2} i_2.$$

Die Konzentrationsänderung an der Phasengrenze bei konstantem Strom gehorcht der folgenden Beziehung³:

$$\Delta c = c_0 \sqrt{\frac{t}{\tau}}, \quad (3)$$

wobei τ die „Transitionszeit“ für den zugehörigen Strom, hier also für \bar{j} bedeutet. Wenn die Diffusion der Reaktionspartner für den Stoff-

³ H. J. S. SAND, Z. physik. Chem. **35** (1900) 641. — Vgl. N. IBL und G. TRÜMPLER, Helv. chim. Acta **34** (1951) 1217. — P. DELAHAY und T. BERZINS, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 2486.

transport zur Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend ist, gilt $i\sqrt{\tau} = \text{const.}$ Demnach wäre das in die Abschätzung einzusetzende τ etwa 4 mal so groß wie das bei i_2 gemessene τ_2 . Man erhält als Resultat dieser Abschätzung zunächst:

$$\Delta c \approx c_0 \cdot \sqrt{\frac{t_1}{4\tau_2}}. \quad (4)$$

Der damit verbundene maximale Fehler in der Bestimmung der Durchtrittsüberspannung ist die durch Δc bedingte Konzentrationsüberspannung η_k :

$$\eta_k = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{\Delta c}{c_0} \right) \approx \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\Delta c}{c_0} \quad \text{wegen } \Delta c \ll c_0. \quad (5)$$

In Millivolt ausgedrückt ergibt dies bei 25°C den Betrag:

$$\eta_k \approx \frac{25,6}{n} \sqrt{\frac{t_1}{\tau_2}} [\text{mV}].$$

Wenn der dadurch verursachte Meßfehler in η_A nicht mehr als 1 bis 2 mV betragen soll, muß demnach $t_1 \leq \frac{n^2}{400} \tau_2$ sein. Aus dem Verhältnis von t_1 zu τ_2 läßt sich also leicht abschätzen, wie groß der durch Konzentrationspolarisation bedingte Fehler maximal sein könnte. Da τ_2 eine durch das System gegebene Meßgröße ist, hat man die Freiheit, t_1 durch Wahl der Stromdichte im ersten Impuls hinreichend klein zu halten.

Sind mehrere, in ihren Konzentrationen veränderliche Reaktionspartner beteiligt, so addieren sich die Fehler, die sich in gleicher Weise für die einzelnen Komponenten abschätzen lassen (natürlich mit jeweils eigenem τ_i -Werten für die i Komponenten der Elektrodenreaktion). Das kleinste τ_i ist darum entscheidend für die Wahl von t_1 . Diese Abschätzung der Konzentrationspolarisation mit Hilfe der leicht meßbaren Transitionszeiten gilt auch noch bei Mitwirkung vorgelagerter Reaktionen. Hier hat man zwar nicht mehr das Gesetz $i\sqrt{\tau} = \text{const}^4$; aber eine Abschätzung des Fehlers mit der obigen Beziehung (4) und dem dortigen Zahlenfaktors $\frac{1}{2}$ kann die Ungenauigkeit höchstens zu hoch ansetzen.

2. Die Abgleichbedingung, die wir der experimentellen Einfachheit halber gewählt haben, entspricht nicht exakt dem theoretisch zu erwartenden Spannungs-Zeit-Verlauf. Wir haben gefordert, daß die

⁴ L. GIERST und A. JULIARD, J. physic. Chem. 57 (1953) 701. — Vgl. H. GERISCHER, Z. physik. Chem. Neue Folge 2 (1954) 79.

gemessene Spannung nach Abschalten des ersten Impulses einen kurzen Moment konstant bleiben soll⁵. Theoretisch hat aber der zeitliche Verlauf der Polarisationskurve bei konstantem Strom unter Vernachlässigung der Doppelschicht-Kapazität keinen horizontalen Teil. Bei $t = 0$ ist der Anstieg sogar unendlich steil. Streng genommen darf also nach dem Abschalten des ersten Impulses kein horizontales Kurvenstück auftreten, sondern die Kurve muß sogleich wieder in einen Anstieg übergehen. Wenn man innerhalb der Ablesegenauigkeit anfangs ein kurzes, etwa $1 \mu \text{ sec}$ langes horizontales Kurvenstück beobachtet, so hat man damit schon die exakte Abgleichbedingung überschritten. Das bedeutet, die erreichte Überspannung ist schon zu groß gewesen. Der Fehler geht also in der gleichen Richtung wie der oben diskutierte Konzentrationseffekt. Seine Größenordnung dürfte etwa bei 1 bis 2 mV liegen, wenn man den ersten Impuls so wählt, daß das horizontale Kurvenstück anschließend möglichst kurz wird.

Die Diskussion dieser Fehlerquellen zeigt also, daß die erhaltenen Resultate normalerweise etwas zu kleine Werte für die Austauschstromdichte und zu große Werte für die der Durchtritts-Überspannung ergeben werden.

B. Experimentelle Anordnung

Die Stromimpulse wurden mit Hilfe eines elektronischen Generators, dessen Blockschaltbild in Abb. 1 wiedergegeben ist, erzeugt.

Ein Triggerkreis bringt durch einen differenzierten, kurzen Nadelimpuls die beiden Univibratoren — je einen für den langen und den kurzen Impuls — zum Umklappen, so daß am Ausgang der Univibratoren je ein Rechteckimpuls entsteht. Diese Rechtecke werden zur Erhöhung der Flankensteilheit und Verminderung der Dachschräge in einem Diskriminator abgeschnitten und verstärkt. In einer Mischstufe werden die beiden Impulse einander überlagert. Diese Endstufe, die im Ruhezustand durch eine negative Gittervorspannung vollständig gesperrt ist, liefert den Impulsstrom für das Meßobjekt. Um der galvanostatischen Bedingung zu genügen, werden als Endröhren 2 Pentoden mit großem Innenwiderstand verwendet. Die Zelle wird als Anodenwiderstand geschaltet.

Damit eine Elektrode der Elektrolysezelle geerdet werden konnte, wurde die Schaltung gegen negatives Potential betrieben. Die

⁵ H. GERISCHER und M. KRAUSE, loc. cit.

Unabhängigkeit des Stromes vom Abschlußwiderstand ist dank der Röhreneigenschaften einer Pentode in weiten Grenzen erfüllt. Ein verlustfreier Kondensator als Testimpedanz gibt dafür ein gutes Kriterium: das Potential muß beim Durchgang des Impulses linear ansteigen.

Aus dem Impulsgenerator konnten Impulse von $50 \mu\text{A}$ bis 400 mA entnommen werden. Die Dachschräge betrug bei den langen Impulsen

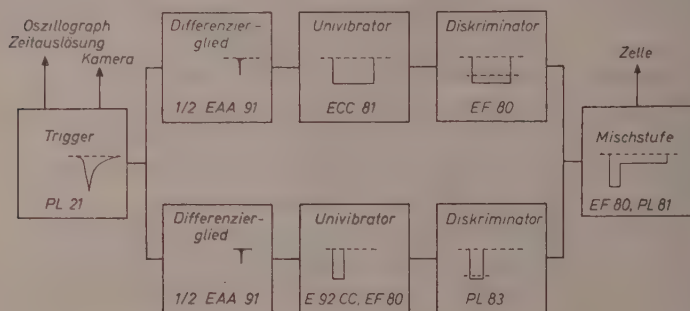


Abb. 1. Blockschaltbild des Impulsgenerators

rund 2% auf $300 \mu\text{sec}$, die Flankensteilheit der kurzen Impulse lag je nach der Größe des Abschlußwiderstandes zwischen $5 \cdot 10^{-8}$ und $2 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$.

Das Prinzipschaltbild der Meßanordnung wurde bereits angegeben². Es besteht im wesentlichen aus einer Brückenschaltung. Sie erlaubt im Gegensatz zur Aufnahme der Potential-Zeitkurve mit Hilfe einer Sonde eine weitgehende Verkleinerung der Streuinduktivitäten und parasitären Kapazitäten, die zu einer Herabsetzung der Flankensteilheit und zu Einschwingvorgängen führen. Gleichzeitig läßt sich der Elektrolytwiderstand, der je nach seinem Verhältnis zur Größe des Durchtrittswiderstands die Meßempfindlichkeit herabsetzen würde, durch den zur Zelle parallel liegenden Brückenwiderstand kompensieren. Bei richtig eingestelltem Widerstand muß die Potential-Zeitkurve im Nullpunkt beginnen, darf also beim Einschalten keinen Sprung zeigen. Der Kompensationswiderstand erlaubt auch, den Strom in einfacher Weise zu messen. Strom und Spannungsverlauf wurden mit einem Oszillographen (Tektronix 531) bei einer maximalen Empfindlichkeit von 1 mV/cm aufgenommen.

II. Die Messungen

A. Experimentelles

Als Meßzelle diente eine Zelle mit hängendem Quecksilbertropfen, wie sie schon früher von uns benutzt wurde⁶. Die Stromzuführungen zur Arbeits- und Gegenelektrode waren einander unmittelbar benachbart, um die Selbstinduktion der entstehenden Stromschleife möglichst klein zu halten.

Die Messung wurde sowohl an flüssigem als auch an festem Quecksilber durchgeführt. Die Meßelektrode bestand aus einer Quecksilberkugel, die mittels einer polarographischen Kapillare mit Ausflußrinne an einem vergoldeten Platindraht aufgehängt wurde. Als Fremdelektrolyt diente bei der Messung an flüssigem Quecksilber eine 1 m $HClO_4$ -Lösung, der entsprechende Mengen einer 0,5 m $Hg_2(ClO_4)_2$ -Lösung zugesetzt wurden. Die Zelle hing in einem Temperaturbad, das auf $\pm 0,1^\circ C$ konstant gehalten wurde. Die Gleichgewichtspotentiale wurden gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode bestimmt.

Nach jedem Impulsdurchgang, also nach jeder Polarisation, wurde der Quecksilbertropfen der Versuchselektrode erneuert. Der Abgleich erfolgte nach durchschnittlich $1,5 \mu sec$, so daß die Konzentrationsänderung während dieser Zeit klein blieb.

Für die Messungen bei den tiefen Temperaturen war es notwendig, eine 45%ige Perchlorsäure-Lösung zu nehmen, die erst bei $-42^\circ C$ erstarrt. Die Temperatur von $-38,8^\circ C$, dem Erstarrungspunkt des Quecksilbers, ließ sich in einem Dewargefäß mit einem Gemisch aus Trockeneis und Methanol erreichen.

Um den Unterschied in den charakteristischen Größen der Elektrodenreaktion zwischen flüssiger und fester Phase zu erfassen, mußte die Messung einmal kurz oberhalb des Schmelzpunktes und einmal kurz unterhalb durchgeführt werden. Die Messung wurde auf folgende Weise vorgenommen: Der Quecksilbertropfen wurde noch flüssig an dem Platindraht angebracht und einmal polarisiert. Nach dem Erstarren wurde am gleichen Tropfen eine zweite Messung gemacht. Zur Kontrolle wurden auch Messungen am erstarrten Tropfen ohne vorhergegangene Polarisation durchgeführt. Die Ergebnisse dieser beiden Messungen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Außerdem wurde die Änderung der Doppelschichtkapazität beim Erstarren des Quecksilbers an einer nahezu ideal polarisierbaren Elektrode in einer Wechselstrom-Brückenschaltung verfolgt.

⁶ H. GERISCHER, Z. physik. Chem. 202 (1953) 302.

B. Resultate

In Abb. 2 sind die so gewonnenen Durchtrittsströmungskurven für das System Hg_2^{++}/Hg bei verschiedenen Konzentrationen gegen das Potential der $Ag/AgCl$ -Elektrode aufgetragen. Die punk-

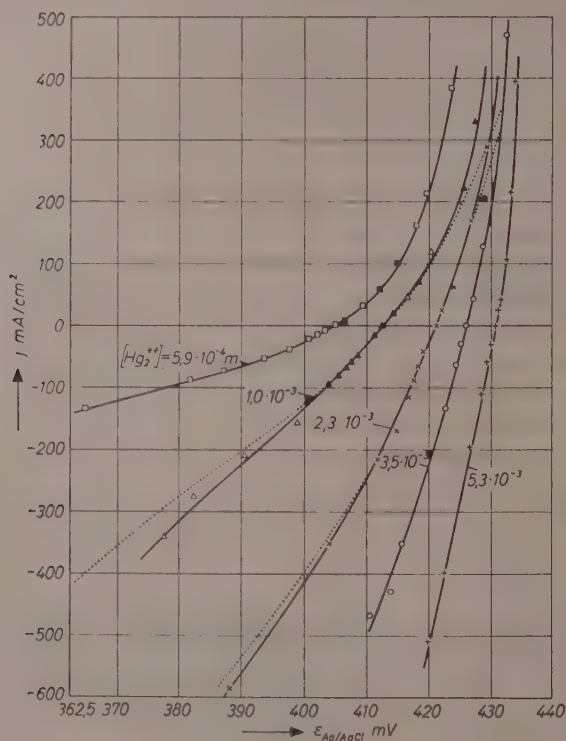


Abb. 2. Durchtrittsströmungskurven für das System Hg_2^{++}/Hg für verschiedene Konzentrationen bei $T = 25 \pm 0,1^\circ C$

tierten Kurven sind theoretisch mit geeigneten Werten von j_0 und α berechnet. Die aus der Neigung beim Gleichgewichtspotential bestimmten Austauschstromdichten bei $0^\circ C$ und $25^\circ C$ sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die experimentelle Aktivierungsenergie wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte, die sich aus den Strom-

Tabelle 1. Die Austauschstromdichten bei verschiedenen Konzentrationen

$c_{Hg^{2+}} \cdot 10^{-4} \text{ m}$	j_0 mA/cm^2	
35	320–350	
23	250–260	
12	150–160	$T = 25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$
10	125–140	$j = 16,5 \pm 1,5 \text{ A/cm}^2$
5,9	80–90	
34	250–280	
22	185–205	$T = 0^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$
15	135–155	$j = 14 \pm 1,5 \text{ A/cm}^2$
6	85–100	

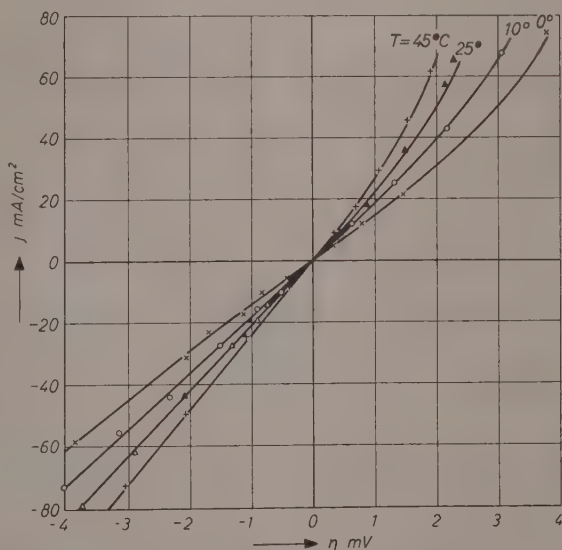


Abb. 3a. Durchtrittsströmungskurven bei verschiedenen Temperaturen

spannungskurven der Abb. 3a für verschiedene Temperaturen entnehmen läßt, ermittelt (s. Abb. 3b). Sie beträgt $2 \pm 0,5 \text{ kcal}$.

Die Stromspannungskurven des festen und flüssigen Quecksilbers in der Nähe des Schmelzpunktes sind in Abb. 4 zusammen mit einer Vergleichskurve bei 0°C dargestellt. Nebestehende Tab. 2 gibt die Werte für die Austauschstromdichten.

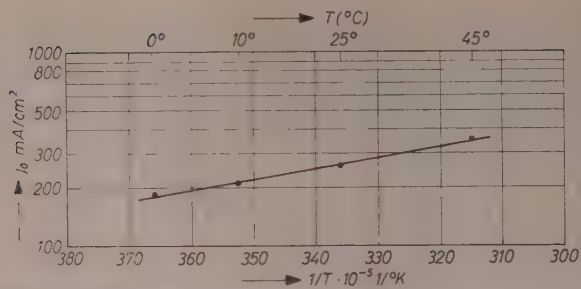


Abb. 3b. Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichten

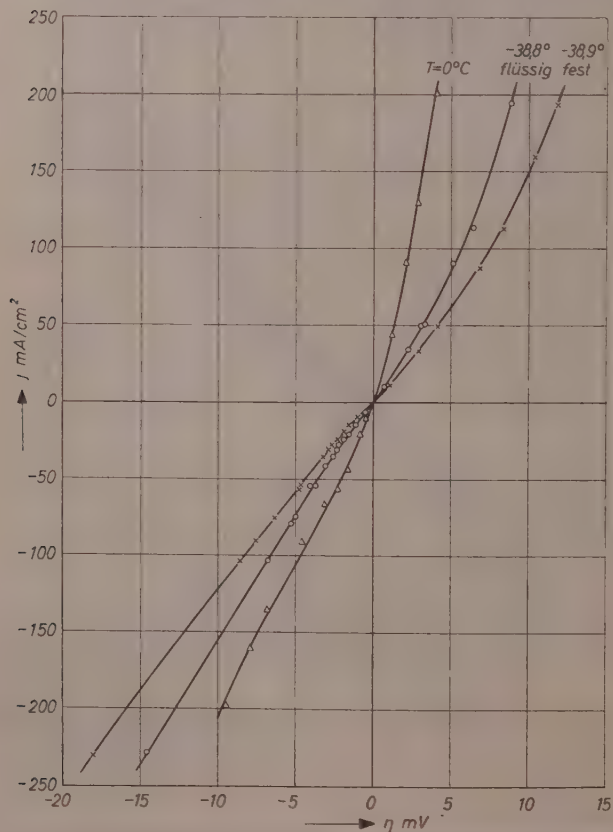
Abb. 4. Durchtrittsstromspannungskurven für flüssiges und festes Quecksilber bei 38,8°C und eine Vergleichskurve bei 0°C. Fremdelektrolyt 45%ige HClO_4

Tabelle 2. Die Austauschstromdichten bei verschiedenen Temperaturen

$T^{\circ}\text{C}$	j_0 mA/cm ²	
0	220–250	$c_{\text{Hg}_2^{2+}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
–38,8 flüssig	120–140	
–38,9 fest	105–118	

Der Durchtrittsfaktor betrug für alle Meßreihen — bei 25°C, 0°C, –38,8°C flüssig, –38,8°C fest — $\alpha = 0,7 \pm 0,03$. Dies ist auch aus der Neigung der Kurven in Abb. 5 ersichtlich, welche die Abhängigkeit der Austauschstromdichte von der Hg_2^{2+} -Konzentration wiedergibt. Für die Neigung gilt⁷:

$$\frac{\partial \log j_0}{\partial \log c_{\text{Hg}_2^{2+}}} = \alpha.$$

Die Standardaustauschstromdichte ist bei 25°C $j^{\circ} = 16,5 \pm 1,5$ A/cm², bei 0°C $j^{\circ} = 14 \pm 1$ A/cm², bei –38,8°C für die flüssige Phase $j^{\circ} = 10 \pm 1$ A/cm², für die feste Phase $j^{\circ} = 8,5 \pm 1$ A/cm².

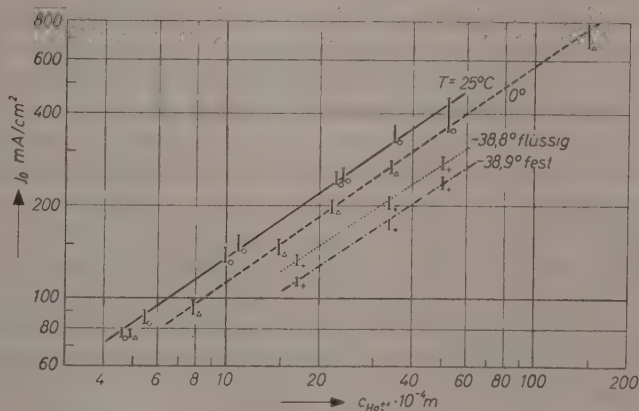


Abb. 5. Abhängigkeit der Austauschstromdichten j_0 von der Hg_2^{2+} -Konzentration bei verschiedenen Temperaturen

Der Flächenfaktor des festen Quecksilbers konnte aus der Kapazitätsmessung der Doppelschicht berechnet werden. Für einen Tropfen

⁷ K. J. VETTER, Z. physik. Chem. **194** (1950) 284; Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 596. -- H. GERISCHER, Z. physik. Chem. **202** (1953) 292.

von $1/_{30}$ cm² Oberfläche (flüssig) ergab sich eine Kapazität von $1,54 \mu\text{F}$ in flüssiger Phase und $1,58 \mu\text{F}$ in fester Phase. Berücksichtigt man noch die Volumkontraktion des Quecksilbers beim Erstarren von 5% entsprechend einer Oberflächenverkleinerung von 3%, so erhält man einen Flächenfaktor von 1,06.

Diskussion

Das augenfälligste Ergebnis dieser Untersuchung ist der sehr geringe Unterschied in den Austauschstromdichten des flüssigen und des festen Quecksilbers und die Übereinstimmung im Durchtrittsfaktor. Das beweist, daß keine Änderung im Mechanismus der Durchtrittsreaktion erfolgt und die Oberfläche des festen Hg sich bereits in einem sehr flüssigkeitsähnlichen Zustand befindet, wenn sie in Wechselwirkung mit einer solchen Elektrolytlösung steht. Die Entladung von Hg_2^{2+} -Ionen findet fast gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche wie am flüssigen Hg statt und ist nicht auf Wachstumsstellen des Kristalles beschränkt. Eine Kristallisationshemmung konnte auch im zeitlichen Verlauf der Polarisationskurven bei konstantem Strom zunächst nicht nachgewiesen werden; derartige Versuche müssen allerdings mit vergrößerter Empfindlichkeit noch wiederholt werden. Die Kristallisation dürfte aus einer relativ dicht belegten Ad -Atom-Schicht heraus mit großer Geschwindigkeit erfolgen.

Ein Vergleich mit neueren Befunden am Silber ist aufschlußreich⁸. Obwohl der Schmelzpunkt des Silbers weit höher liegt, erfolgt der Ladungsübergang dort mit ähnlicher Geschwindigkeit wie beim Quecksilber. Die Ad -Atom-Konzentration beträgt beim Silber 1–2% einer Oberflächenschicht (bei 25°C). Das Kristallwachstum ist allerdings entsprechend dem weit größeren Abstand vom Schmelzpunkt sehr viel stärker gehemmt, was sich dort in einem beträchtlichen Anteil einer zusätzlichen Überspannung im zeitlichen Polarisationsverlauf bemerkbar macht.

Auch beim Kupfer scheint der Mechanismus ähnlich zu sein⁹, wenn auch die Ad -Atom-Konzentration dort wesentlich geringer ist als beim Silber.

Damit ist an einer Reihe von Metallen mit relativ niedrigem Schmelzpunkt gezeigt, daß die Elektrokristallisation aus einer Schicht

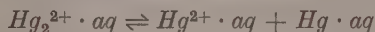
⁸ H. GERISCHER und R. P. TISCHER, Z. Elektrochemie, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 1159.

⁹ K. JÜRGING, Diplom-Arbeit, Stuttgart 1957.

von *Ad*-Atomen heraus erfolgt und die eigentliche Durchtrittshemmung klein ist. Es wird interessant sein, die Verhältnisse bei Metallen mit höherem Schmelzpunkt in analoger Weise zu untersuchen.

Der Verlauf der Durchtritts-Stromspannungskurven bestätigt das schon früher erhaltene Resultat, daß Hg_2^{2+} -Ionen direkt ohne Dissoziation entladen werden. Aus den Teilstromkurven ergibt sich ein Durchtrittsfaktor von 0,7 bei einer Wertigkeit des durch die elektrische Doppelschicht hindurchtretenden Kations von $n = 2$. Vorherige Dissoziation ist schon wegen der sehr ungünstigen Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktion unwahrscheinlich. Eine Entladungsreaktion über Hg^+ ist zudem mit dem Verlauf der Durchtritts-Stromspannungskurven nicht zu vereinbaren.

Neben der direkten Entladung von Hg_2^{2+} wäre jedoch noch die Möglichkeit einer vorangehenden Dismutation zu diskutieren:



mit anschließender Entladung des Hg^{2+} .

Dieses Reaktionsgleichgewicht stellt sich sehr rasch ein¹⁰. Die Sättigungs-Konzentration an Hg in der Lösung ist jedoch sehr klein¹¹, so daß bei anodischer Auflösung eine sehr viel stärkere Konzentrationspolarisation auftreten müßte, als beobachtet wird. Es müßte nämlich dann infolge ungenügender Nachlieferung von $Hg \cdot aq$ eine starke Erhöhung der Konzentration von Hg_2^{2+} an der Phasengrenze eintreten.

Die Geschwindigkeit des Austritts von Hg -Atomen aus dem Metall ist begrenzt durch die Gleichgewichtsbedingung, nach der der maximale Austrittsstrom höchstens gleich der Zahl der Hg -Atome sein kann, die sich aus der Lösung wieder abscheiden. Das entspricht aber bei c_{Hg} in der Lösung = 10^{-7} Mol/l maximal einer Menge von etwa 10^{-7} Mol $sec^{-1} cm^{-2}$, wenn man annimmt, daß der Übergang durch die Phasengrenze mit einer Geschwindigkeit erfolgt, die der Diffusion in der Lösung entspricht. Die Zudiffusion aus der Lösung ist einige Größenordnungen kleiner und kann daher ganz vernachlässigt werden für eine solche Abschätzung. Bei dieser maximalen Auflösungsgeschwindigkeit von metallischem Hg , die aber kaum erreicht werden dürfte, müßte spätestens bei anodischen Strömen über 20 mA/cm² ein rapider Anstieg der Polarisation eintreten, der aber nicht beobachtet wird.

¹⁰ WOLFGANG and DODSON, J. physic. Chem. **56** (1951) 872.

¹¹ K. F. BONEHOEFFER und H. REICHARDT, Z. Physik **67** (1931) 780. -- A. STOCK, Z. anorg. Chem. **217** (1934) 241.

Damit bleibt der ursprünglich angegebene Mechanismus der wahrscheinlichste. Nur die experimentelle Aktivierungsenergie ist nach diesen Resultaten wesentlich kleiner, als wir aus den früheren Messungen errechnet hatten. Das liegt offenbar an der Unzulänglichkeit der früher benutzten Untersuchungsmethode.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Research Corporation, New York, für die Förderung dieser Untersuchung sehr dankbar.

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

Thermodynamische Untersuchungen an dem System Aceton-*n*-Heptan und Aceton-*n*-Nonan

Von

KL. SCHÄFER, W. RALL und F. C. WIRTH-LINDEMANN

Herrn Prof. Paul Günther zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18. 11. 57)

Zusammenfassung

In einer Umlaufapparatur wurden die Verdampfungsgleichgewichte der beiden binären Systeme Aceton-*n*-Heptan und Aceton-*n*-Nonan im Gebiet zwischen 0° und 50°C untersucht. Die aus den Messungen erhaltenen Daten wurden zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten hinsichtlich des realen Verhaltens der Gasphase sowie hinsichtlich der Abhängigkeit der chemischen Potentiale vom Gleichgewichtsdruck korrigiert. Bei den höheren Temperaturen erwiesen sich die Realgaskorrekturen als keineswegs vernachlässigbar. Wohl im Falle des Systems Aceton-*n*-Heptan bei 0°C, in dem die Dampfdrucke so niedrig waren, daß die Realgaskorrekturen nicht erheblich ins Gewicht fielen.

Die Prüfung der Daten auf thermodynamische Konsistenz mittels des Ansatzes von REDLICH und KISTER führte zu einem befriedigenden Ergebnis. Lediglich in den Randgebieten der Konzentration werden Abweichungen beobachtet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten wurde im Falle der Mischung Aceton-*n*-Heptan die integrale Lösungswärme des Äthans in *n*-Heptan berechnet und mit den kalorischen Messungen von H. WOLFF verglichen.

Abschließend konnten die Entmischungstemperaturen für die beiden Systeme aus der freien Mischungsenthalpie, die über die Aktivitätskoeffizienten und ihre Extrapolationen zugänglich war, ermittelt werden. Auch hier ergab sich im Falle des Systems Aceton-*n*-Heptan eine befriedigende Übereinstimmung der erhaltenen Daten mit den von WOLFF und BERNSTORFF ausgeführten Messungen.

Problemstellung

Untersuchungen über die Verschiebung der bei 1710 cm^{-1} gelegenen CO RAMAN-Linie des Acetons in Mischungen mit Kohlenwasserstoffen

legten die Vorstellung nahe, daß in diesen Mischungen die Aceton-Molekeln vornehmlich von anderen Aceton-Molekeln und nicht entsprechend dem Molenbruch von Aceton und Heptan-Molekeln gleichmäßig umgeben seien¹. Kalorische Untersuchungen zeigten dann, daß übereinstimmend mit dieser Vorstellung die Mischungswärmen der Systeme Aceton-Kohlenwasserstoff negativ waren. Die Größe und die Art der Verschiebung der *CO*-Ramanlinie in den Mischungen gestattete außerdem, die Größe der Mischungswärme in befriedigender Übereinstimmung mit den gemessenen Daten zu berechnen. Die entwickelten Vorstellungen ließen vermuten, daß bei tiefen Temperaturen eine Entmischung des Systems Aceton-Kohlenwasserstoff stattfindet. Im Falle des Gemischs Aceton-*n*-Heptan konnte die Mischungslücke ausgemessen werden; darüber wird gleichzeitig berichtet.

Diese Ergebnisse legten es nahe, gleichzeitig Dampfdruckuntersuchungen über den Gemischen zu machen, um über die daraus ermittelten Aktivitätskoeffizienten gleichfalls Rückschlüsse auf die kalorischen Phänomene und die Entmischungen zu ziehen.

Apparatur

Zu diesem Zwecke wurde die folgende Umlaufapparatur entwickelt, die dazu diente, nach der dynamischen Untersuchungsmethode Dampfdrucke über Gemischen auch im Temperaturgebiete unterhalb der Zimmertemperatur zu messen. Sie bestand aus Duranglas und hatte die in Abb. 1 gezeigte Gestalt. Im Siedegefäß *a* befand sich das zu verdampfende Flüssigkeitsgemisch. Der Dampf strömte im Rohre *b* hoch und kam von dort in den Kühler *c*, wo er vollständig kondensiert wurde. Das Kondensat floß von hier aus durch das Röhrchen *d* in das Überlaufgefäß *e*, füllte dieses auf und gelangte durch das Rohr *f* wieder in das Siedegefäß zurück. Auf *f* befand sich eine Heizwicklung. Das zurückfließende Kondensat wurde hier vollständig verdampft. Im stationären Zustand strömte daher der Gleichgewichtsdampf durch die Flüssigkeit ins Siedegefäß; außerdem bewirkte das Durchleiten von Dampf noch eine kräftige Rührung. Auf diese Weise konnten Konzentrations- und Temperaturunterschiede innerhalb der Flüssigkeit im Siedegefäß vermieden werden. Um beim Ingangsetzen der Verdampfung Siedeverzüge zu vermeiden, war es möglich, auch noch magnetisch zu rühren.

¹ H. WOLFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 965; KL. SCHÄFER und H. WOLFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 38.

Zur Vermeidung einer Rückflußkondensation war der gesamte linke Teil der Umlaufapparatur von dem Mantel *g* umgeben, durch den eine temperierte Flüssigkeit gepumpt wurde. So konnten auch Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur eingestellt werden. Die

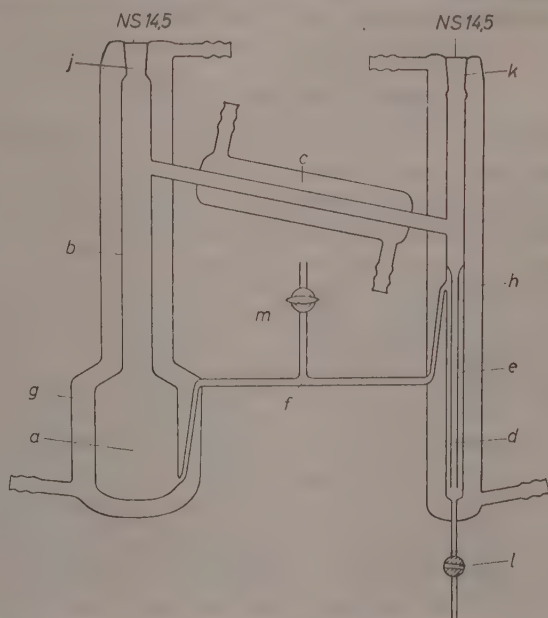


Abb. 1. Umlaufapparatur zur Messung der Dampfdruckzusammensetzung über Flüssigkeitsgemischen bei Temperaturen unterhalb von Zimmertemperatur

umgepumpte Flüssigkeit hatte eine Temperatur, die um $0,02 - 0,04^{\circ}\text{C}$ höher war als die Siedetemperatur des Gemisches, wodurch der Dampf im oberen Teil des Rohres *b* etwas überhitzt wurde. Der rechte Teil der Umlaufapparatur war ebenfalls von einem Mantel *h* umgeben, der sich unmittelbar an den Kühler *c* anschloß. Lag die Siedetemperatur unterhalb der Zimmertemperatur, so hätte das Kondensat nach Verlassen des Kühlers *c* wieder zu sieden begonnen, deshalb wurde durch *h* eine entsprechend tief unter der Siedetemperatur gelegene Kühlflüssigkeit gepumpt.

Bei *j* konnte ein Beckmannthermometer zur Temperaturkontrolle eingefügt werden. Von hier aus konnten auch mit Hilfe einer Pipette zur Analyse Proben der Siedeflüssigkeit entnommen werden. Durch

den Hahn *l* wurde der kondensierte Dampf aus dem Überlaufgefäß abgelassen, um auf seine Zusammensetzung untersucht zu werden. Der Schliff *k* stellte die Verbindung zur übrigen Apparatur her.

Die Analyse der Gemische erfolgte durch Dichtemessung und zum Teil auch durch Bestimmungen des Brechungsindex.

Durchführung einer Messung

Zunächst wurde das Flüssigkeitsgemisch im Siedegefäß der Umlaufapparatur auf eine Temperatur gebracht, die $0,02 - 0,04^{\circ}\text{C}$ höher als die nachher einzustellende Siedetemperatur lag. Dazu regulierte man die Temperatur am Thermostaten solange, bis das bei *j* eingeführte Thermometer im Dampfraum der Umlaufapparatur den gewünschten Wert anzeigte. Damit waren dann gleichzeitig durch die Heizflüssigkeit die Wände des Dampfraums um $0,02 - 0,04^{\circ}\text{C}$ über die spätere Siedetemperatur aufgeheizt. Danach wurde der Druck soweit erniedrigt, bis das Gemisch bei der Temperatur *T* siedete. Stieg die Temperatur über *T* an, so wurde durch Abpumpen von außen der Druck entsprechend erniedrigt, sank die Siedetemperatur unter *T*, so wurde durch Zugabe von ein wenig trockener Luft wieder die gewünschte Siedetemperatur erreicht. Der stationäre Zustand war dadurch gegeben, daß bei völligem Abschluß nach außen die Temperatur an dem Thermometer bei *j* sich nicht mehr merklich änderte. blieb diese etwa 30 min. auf $0,01$ bis $0,02^{\circ}\text{C}$ konstant, so wurde nach dieser Zeit der zu der entsprechenden Temperatur gehörige Siededruck außen an einem Manometer abgelesen und es wurden Proben zur Analyse aus der Apparatur entnommen. Die Gleichgewichtseinstellung dauerte erfahrungsgemäß etwa 2 Stunden.

Reinigung der Versuchssubstanzen

Die Versuchssubstanzen wurden einerseits scharf getrocknet und zum andern in einer Rektifizierkolonne von über 50 theoretischen Böden rektifiziert. Die Trocknung konnte zum Teil (Kohlenwasserstoffe) mit Natrium geschehen oder im Falle des Acetons so, daß das Aceton mit Aluminiumspänen und etwas Quecksilber-II-chlorid und Jod versetzt wurde. Das so aktivierte Aluminium entwässerte die Substanz nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler praktisch vollständig. Die Benutzung von vollständig wasserfreien Flüssigkeiten ist für die Durchführung der Versuche von besonderer Bedeutung.

Auswertung einer Meßreihe

Das unmittelbare Meßergebnis besteht in der Feststellung der bei einer gegebenen Temperatur miteinander im Gleichgewicht befindlichen Molenbrüche der Komponenten in der Flüssigkeits- und in der Dampfphase. Dazu gehört als weitere Angabe noch der jeweilige Gesamtdruck p . Die Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten f_i erfolgt dann nach der Beziehung

$$\ln f_1 = \ln \frac{x_1'' \cdot p}{x_1' \cdot p_{o1}} + \frac{(B_{11} - V'_{o1})(p - p_{o1})}{RT} - \frac{(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})x_2''^2 p}{RT} \quad (1)$$

bzw.

$$\ln f_2 = \ln \frac{x_2'' \cdot p}{x_2' \cdot p_{o2}} + \frac{(B_{22} - V'_{o2})(p - p_{o2})}{RT} - \frac{(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})x_1''^2 p}{RT}.$$

Hierin bedeuten x_i' und x_i'' die Molenbrüche in der flüssigen Phase und in der Dampfphase; p bedeutet den Gesamtdampfdruck, p_{oi} den bei der vorliegenden Temperatur zu beobachtenden Dampfdruck der reinen Komponente i und V'_{oi} bedeutet das partielle Molvolumen der Komponenten i in der Mischung. Dieser letzte Wert kann aus den Dichteangaben berechnet werden. Da aber im allgemeinen V'_{oi} relativ klein ist und wenig ins Gewicht fällt, genügt es, für V'_{oi} einfach das Molvolumen der reinen Komponenten i einzusetzen. Weiterhin sind B_{11} und B_{22} die 2. Virialkoeffizienten der Komponenten 1 und 2 und B_{12} ist der für die Mischung charakteristische 2. Virialkoeffizient derart, daß der Virialkoeffizient einer Gasmischung ausgedrückt wird durch

$$B_M = B_{11} x_1''^2 + 2B_{12} x_1'' x_2'' + B_{22} x_2''^2. \quad (2)$$

Aus den vorliegenden Meßwerten des 2. Virialkoeffizienten B_{11} von Aceton und des 2. Virialkoeffizienten B_{22} von *n*-Heptan ergaben sich für 50°C die Werte:

$$B_{11} = -1560 \text{ cm}^3/\text{Mol}^2$$

$$B_{22} = -2010 \text{ cm}^3/\text{Mol}^3.$$

Unter Heranziehung der Theorie der Flüssigkeitsgemische konnte unter Benutzung des von H. WOLFF⁴ bestimmten Wertes der ersten Lösungswärme von Aceton in *n*-Heptan die relative Lage von B_{12} im Intervall zwischen B_{11} und B_{22} abgeschätzt werden. Es ergab sich dann

² J. S. ROWLINSON, Trans. Faraday Soc. 45 (1949) 974.

³ R. MÜNZE und U. v. WEBER, Naturwissenschaften 44 (1957) 85.

⁴ H. WOLFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 419.

unter Benutzung der obigen Werte für B_{12} bei 50°C der Wert $-1653\text{ cm}^3/\text{Mol}$. Aus den Dichteangaben für *n*-Heptan und Aceton ergeben sich für die Molvolumina die Werte $V_{o1} = 77\text{ cm}^3/\text{Mol}$ und $V_{o2} = 152\text{ cm}^3/\text{Mol}$. Wie schon eben betont, können diese Molvolumina der reinen Substanzen mit den Partialvolumina V'_{oi} identifiziert werden, da der relative kleine Unterschied beim Einsetzen in Gl. (1) die Aktivitätskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen nicht ändert.

Ergebnisse

Tab. 1 enthält die Ergebnisse für die Aktivitätskoeffizienten von Heptan und Aceton als Funktion des Molenbruchs. Dabei enthält die erste Spalte den Molenbruch x_2 des Heptans in der Flüssigkeit, die zweite den des Heptans im Dampfraum. Die dritte Spalte gibt den gemessenen gesamten Dampfdruck p an und die vierte Spalte die Partialdrucke nach DALTON im Dampfraum. Daraus folgen dann die in der 5. Spalte angegebenen Zahlwerte für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten des Heptans ohne Realgaskorrektur — das ist das erste Glied in Gl. (1) —. Die 6. Spalte gibt dann den geringfügig geänderten endgültigen Wert des Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten an, wobei die Änderung der Zahlwerte gegen die vorige Spalte durch die Realgaskorrektur, also die restlichen Glieder in Gl. (1), bedingt ist. Die nächsten drei Spalten enthalten den DALTONSchen Partialdruck der Komponente Aceton, sowie den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten ohne Realgaskorrektur für Aceton und den korrigierten Wert für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten für Aceton. Die $\log f_i$ -Werte sind nur auf 3 Stellen genau angegeben, da der Versuchsfehler eine genauere Angabe dieser Werte verbietet.

Tabelle 1. *Aktivitätskoeffizienten des Systems Aceton(1)-n-Heptan(2)*

x_2'	x_2''	p Torr	$x_2''p$ Torr	$\log \frac{x_2'' \cdot p}{x_2' \cdot p_{o2}}$	$\log f_2$ Heptan	$x_1''p$ Torr	$\log \frac{x_1''p}{x_1'p_{o1}}$	$\log f_1$ Aceton
0,0000	0,0000	611,0	0,00	— —	— —	611,00	0,0000	0,000
0,0438	0,0532	610,1	32,46	0,7219	0,703	577,64	-0,0049	-0,005
0,1398	0,1148	614,5	70,54	0,5550	0,536	543,96	+0,0149	+0,015
0,3547	0,1684	597,1	100,55	0,3045	0,286	496,55	0,1002	0,101
0,5920	0,2102	548,8	115,36	0,1417	0,125	433,44	0,2402	0,243
0,7320	0,2410	492,8	118,77	0,0622	0,047	374,04	0,3587	0,363
0,8730	0,3461	376,0	130,13	0,0254	0,014	245,87	0,5009	0,509
0,9497	0,5302	262,7	139,28	0,0183	0,013	123,42	0,6038	0,617
1,0000	1,0000	140,6	140,60	0,0000	0,000	0,00	— —	— —

Man erkennt, daß das Gemisch Aceton-*n*-Heptan bei 50°C einen azeotropen Punkt bei etwa 14 Mol% Heptan und 615 Torr besitzt.

Mit Hilfe der von REDLICH und KISTER⁵ angegebenen Näherungsformel für die Aktivitätskoeffizienten binärer Gemische:

$$\begin{aligned}\log f_1 &= x_2'^2 [B - 3C + 5D - 4(4D - C)x_2' + 12D x_2'^2] \\ \log f_2 &= x_1'^2 [B + 3C + 5D - 4(4D + C)x_1' + 12D x_1'^2]\end{aligned}\quad (3)$$

lassen sich die Aktivitätskoeffizienten der Mischung von Aceton und Heptan bei 50°C mit $B = 0,697$; $C = -0,013$ und $D = 0,090$ darstellen. Man gewinnt dann für die Aktivitätskoeffizienten schließlich die Formeln:

$$\begin{aligned}\log f_1 &= x_2'^2 [1,186 - 1,492 x_2' + 1,080 x_2'^2] \\ \log f_2 &= x_1'^2 [1,108 - 1,388 x_1' + 1,080 x_1'^2].\end{aligned}\quad (4)$$

Die ganz entsprechende Messung bei 0°C ergab für die Aktivitätskoeffizienten⁶ eine Darstellung nach REDLICH und KISTER mit den Konstanten $B = 0,946$, $C = 0,026$ und $D = 0,100$. Also

$$\begin{aligned}\log f_1 &= x_2'^2 [1,368 - 1,496 x_2' + 1,200 x_1'^2] \\ \log f_2 &= x_1'^2 [1,524 - 1,704 x_1' + 1,200 x_2'^2].\end{aligned}\quad (4a)$$

Die analoge Durchmessung des Systems Aceton(1)-*n*-Nonan(2) ergab, daß eine Darstellung nach REDLICH und KISTER mit den Konstanten möglich ist: für 29,05°C: $B = 0,770$; $C = -0,030$ und $D = 0,022$ und bei 51,35°C: $B = 0,684$; $C = -0,048$ und $D = 0,020$.

Die Gleichungen für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten lauten dann:⁷

$$\begin{aligned}\text{bei } 29,05^\circ\text{C: } \log f_1 &= x_2'^2 [0,970 - 0,472 x_2' + 0,264 x_2'^2] \\ \log f_2 &= x_1'^2 [0,790 - 0,232 x_1' + 0,264 x_1'^2],\end{aligned}\quad (5)$$

$$\begin{aligned}\text{bei } 51,35^\circ\text{C: } \log f_1 &= x_2'^2 [0,928 - 0,512 x_2' + 0,240 x_2'^2] \\ \log f_2 &= x_1'^2 [0,640 - 0,128 x_1' + 0,240 x_1'^2].\end{aligned}\quad (5a)$$

⁵ O. REDLICH und A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. **40** (1948) 345.

⁶ Die Dampfdrucke über dem System sind bei 0°C so klein, daß hier von einer Realgaskorrektur abgesehen werden konnte.

⁷ Die Messungen über diesem System wurden mit einer gegenüber Abb. 1 vereinfachten Apparatur durchgeführt, da die Untersuchungstemperaturen hier sämtlich oberhalb Zimmertemperatur lagen. Die Realgaskorrektur wurde mit Hilfe der Virialkoeffizienten abgeschätzt, die im Falle des Nonans aus den kritischen Daten ($p_{\text{krit}} = 22,5 \text{ atm.}$, $T_{\text{krit}} = 595^\circ\text{K}$) über die WOHLsche Zustandsgleichung [K. WOHL, Z. physik. Chem., Abt. B **2** (1929) 77] berechnet waren.

Folgerungen aus den Meßergebnissen

Die Thermodynamik ergibt für die integrale Lösungswärme iW_L von Aceton in *n*-Heptan pro Mol Aceton

$${}^iW_L = RT^2 \left[\frac{d \ln f_1}{dT} + \frac{x_2'}{1-x_2'} \frac{d \ln f_2}{dT} \right]. \quad (6)$$

Betrachtet man die Werte von $d \ln f/dT$ innerhalb des Meßintervalls zwischen 0°C und 50°C als konstant, so läßt sich die obige Formel so umschreiben, daß für 20°C gilt:

$${}^iW_L = -7,86 \cdot 10^3 \left[\Delta \log f_1 + \frac{x_2'}{1-x_2'} \Delta \log f_2 \right] \text{ cal}, \quad (6a)$$

wobei $\Delta \log f_i = [\log f_i(0^\circ\text{C}) - \log f_i(50^\circ\text{C})]$ bei jeweils konstantem x_2' ist.

Aus den angegebenen Werten für die Aktivitätskoeffizienten der Mischung Aceton-*n*-Heptan folgen dann die in Tab. 2 angegebenen Werte der integralen Verdünnungswärme. Dabei enthält Tab. 2 in der ersten Spalte den Molenbruch und in der letzten Spalte den kalorisch direkt gemessenen Wert der integralen Lösungswärmenach H. WOLFF⁴.

Tabelle 2
Integrale Lösungswärme des Acetons (1) in *n*-Heptan (2)

x_2'	iW_L cal	${}^iW_{L \text{ exp.}}$ cal
0,500	— 978	— 813
0,750	— 1600	— 1300
0,875	— 1985	— 1670
0,938	— 2140	— 1912
0,969	— 2275	— 2039
1,000	— 2340	— 2260

In Anbetracht der Tatsache, daß gerade die Bildung des Differentialquotienten sehr empfindlich gegen kleinste Änderungen ist, sind die Ergebnisse durchaus befriedigend. Der letzte Wert in der Tabelle stellt die integrale Lösungswärme in unendlicher Verdünnung ${}^iW_{L\infty}$ dar; er stimmt sehr gut mit dem experimentell gefundenen Wert überein.

Aus den Werten des Aktivitätskoeffizienten lassen sich gemäß der Beziehung

$$\Delta \bar{G}^E = RT [x_1' \ln f_1 + x_2' \ln f_2] \quad (7)$$

die Werte für die sogenannte freie Exzeßenthalpie $\Delta \overline{G}^E$ bestimmen, die zusätzlich zu der freien idealen Enthalpie einer Mischung

$$\Delta \overline{G}^{id} = RT [x'_1 \ln x'_1 + x'_2 \ln x'_2] \quad (8)$$

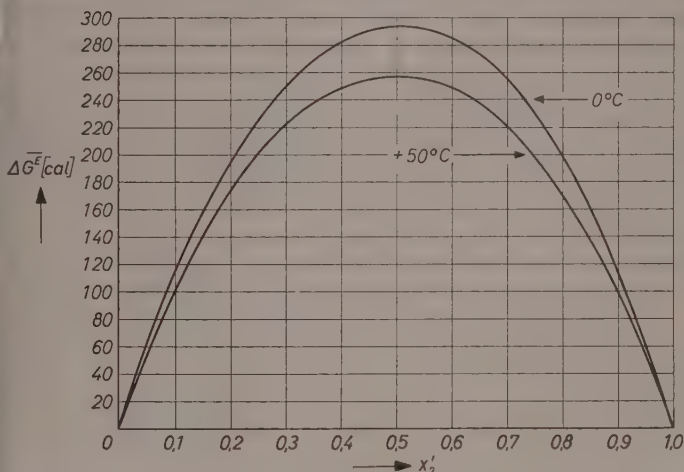


Abb. 2. Freie molare Zusatzenthalpie $\Delta \overline{G}^E$ beim Mischen von Aceton (1) und *n*-Heptan (2) bei 0°C und 50°C

hinzutritt. Abb. 2 gibt die Werte für die freie Exzeßenthalpie im Falle der Mischung Aceton-*n*-Heptan für die Temperaturen von 50°C und 0°C wieder. Extrapoliert man die Werte der freien Exzeßenthalpie nach tiefen Temperaturen hin, indem man etwa bei gegebenem x'_2 von 50°C über 0°C hinaus linear extrapoliert, und fügt zu diesen Werten entsprechend der jeweils angenommenen Temperatur den Idealwert nach Gl. (8) hinzu, so erhält man für die beim Mischen zusätzlich auftretende freie molare Enthalpie $\Delta \overline{G}$ Kurven der in Abb. 3 wiedergegebenen Gestalt.

Die Extrapolation der f_i -Werte nach tiefen Temperaturen hin läßt sich nach einem von OTHMER und GILMONT⁸ angegebenen Verfahren ein wenig genauer durchführen als entsprechend der eben genannten linearen Extrapolation der

⁸ D. F. OTHMER und R. GILMONT, Ind. Engng. Chem. **32** (1940) 841; **36** (1944) 858; **37** (1945) 299. Das Verfahren wird in der gleichzeitig erscheinenden Arbeit von H. WOLFF und K. BERNSTORFF eingehender erläutert [Z. physik. Chem. Neue Folge **14** (1958) 208].

$\Delta \bar{G}^E$ -Kurven. Die so nach OTHMER und GILMONT nach tiefen Temperaturen extrapolierten f_i -Werte sind den in Abb. 3 dargestellten Kurven zugrundegelegt.

An die jeweiligen Isothermen lassen sich bei tiefen Temperaturen gemeinsame Tangenten legen, welche die Isothermen in zwei Punkten berühren. Nach der Thermodynamik geben die Berührungspunkte der

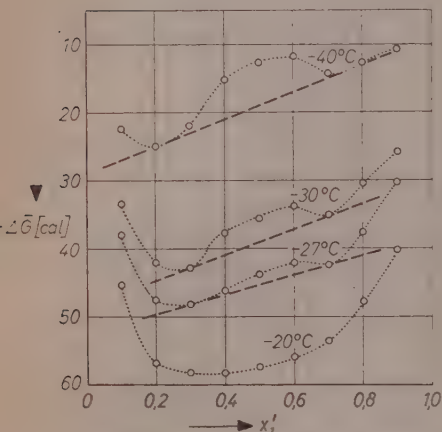


Abb. 3. Extrapolierte freie molare Mischungsenthalpie $\Delta \bar{G}$ im Entmischungsgebiet der Mischung von Aceton(1) und n-Heptan(2)

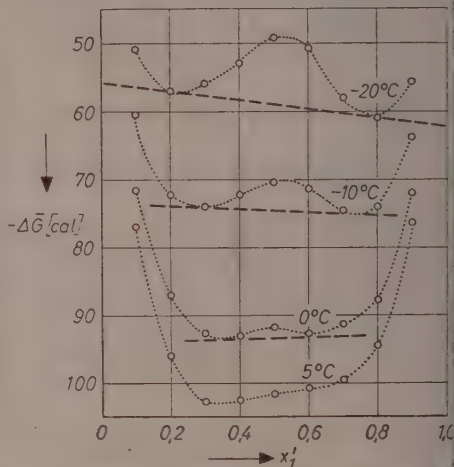


Abb. 4. Extrapolierte freie molare Mischungsenthalpie $\Delta \bar{G}$ im Entmischungsgebiet der Mischung von Aceton(1) und n-Nonan(2)

gemeinsamen Tangente die Zusammensetzung bzw. die Molenbrüche der beiden Phasen an, die im Entmischungsgebiet miteinander im Gleichgewicht stehen⁹. Man erkennt außerdem aus der Abb. 3, daß jenseits einer bestimmten Temperatur keine gemeinsame Tangente mehr in zwei Punkten an die Kurve gelegt werden kann. Oberhalb dieser kritischen Lösungstemperatur findet dann die vollständige Mischung statt. Abb. 4 zeigt die entsprechende Konstruktion für das System Aceton-n-Heptan.

Man erkennt, daß im Falle des Systems Aceton-n-Heptan der obere kritische Lösungspunkt bei -25°C gelegen sein muß, während er im Falle des Systems Aceton-n-Nonan in der Nähe von 0°C liegen muß.

⁹ Vgl. z. B. K. SCHÄFER, Physikal. Chemie, Springer, Berlin 1951, S. 190.

Außerdem zeigt Abb. 3, daß die Mischungslücke im System Aceton-*n*-Heptan symmetrisch zum Molenbruch 0,5 verlaufen muß. Diese Ergebnisse konnten im Falle des Systems Aceton-*n*-Heptan durch eine gleichzeitig erfolgte Untersuchung der Mischungslücke bestätigt werden¹⁰.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Heidelberger Akademie der Wissenschaften danken wir für die Bereitstellung von Mitteln für die Anschaffung von Apparaten zur Durchführung der Untersuchung. Der eine von uns (WIRTH-LINDEMANN) dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, Heidelberg

¹⁰ H. WOLFF und K. BERNSTORFF, l. c.

Die Mischungslücke im System Aceton-*n*-Heptan und ihre Berechnung aus Aktivitätskoeffizienten

Von

H. WOLFF und K. BERNSTORFF

Herrn Prof. Paul Günther zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 11. 57)

Genaue Vermessung der Mischungslücke im System Aceton-*n*-Heptan ergibt einen oberen kritischen Lösungspunkt bei $-27,60 \pm 0,02^\circ\text{C}$ und 50,4 Mol% *n*-Heptan.

Die gemessene Mischungslücke ist aus Aktivitätskoeffizienten berechenbar, die in einer gleichzeitigen Untersuchung von SCHÄFER, RALL und WIRTH¹ bei 50 und 0°C gemessen worden sind:

Zu der Berechnung werden die gemessenen Aktivitätskoeffizienten nach REDLICH und KISTER dargestellt und aus den Darstellungen Aktivitätskoeffizienten und somit Aktivitäten gewonnen für Molenbrüche, die bei 50 und 0°C gleich sind. Aus den Aktivitäten für konstante Molenbrüche bei 50 und 0°C werden nach OTHMER und GILMONT die Aktivitäten entsprechender Molenbrüche bei Temperaturen der Mischungslücke extrapoliert. Aus den Aktivitäten bei Temperaturen der Mischungslücke werden 2 Punkte der Entmischungskurve gleichzeitig gewonnen: Indem zu dem Kurvenpaar, das den Temperaturverlauf der Aktivitäten einer vorgegebenen Zusammensetzung angibt, jenes zweite Kurvenpaar aufgesucht wird, dessen Kurven

1. die entsprechenden Kurven des vorgegebenen Paares schneiden und
2. die Bedingung erfüllen, daß die Summe der Molenbrüche 1 ist.

Aus mehreren in dieser Weise gewonnenen Punktpaaren wird die Entmischungskurve konstruiert.

Die berechnete Entmischungskurve stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der gemessenen Kurve überein.

Das angewandte Rechenverfahren ist unter entsprechenden Bedingungen auch zur Ermittlung der Mischungslücken anderer Systeme anwendbar.

¹ KJ. SCHÄFER, W. RALL und F. C. WIRTH-LINDEMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge 14 (1958) 197.

A. Einleitung

Ramanspektroskopische Untersuchungen^{2,3} und Messungen der integralen Lösungswärme⁴ bei binären Systemen aus Aceton und Kohlenwasserstoffen führten zu der Vorstellung: Zwischen den Molekeln der Gemische dieser Verbindungen besteht eine Nahordnung derart, daß in der unmittelbaren Umgebung einer Aceton- bzw. Kohlenwasserstoff-Molekel mehr gleichartige Molekeln anzutreffen sind, als dem Molenbruch entsprechen. Hieraus war zu vermuten, daß die Systeme von einer sichtbaren Entmischung nicht weit entfernt sind. Die Vermutung wurde bestätigt durch die Beobachtung einer Entmischung der Lösungen bei Herabsetzung der Temperatur.

Im Anschluß hieran berichtet vorliegende Arbeit über die genaue Vermessung der Mischungslücke des Systems Aceton-*n*-Heptan sowie über die Berechnung dieser Mischungslücke aus Aktivitätskoeffizienten; die Aktivitätskoeffizienten waren in einer gleichzeitigen Arbeit von SCHÄFER, RALL und WIRTH¹ durch Dampfdruckmessungen an Mischungen der genannten Verbindungen bei 50 und 0°C bestimmt worden.

B. Die Messung der Mischungslücke

1. Die Meßmethode

Vorversuche hatten ergeben, daß die Mischungslücke von Aceton und *n*-Heptan bei tiefen Temperaturen liegt, ebenso wie die von CLUSIUS und RINGER⁵ gemessene Mischungslücke von Aceton und Schwefelkohlenstoff und die von CLUSIUS und ULMKE⁶ bestimmte Mischungslücke von Aceton und Methylacetat. Wie noch ausgeführt wird, bestehen auch andere Parallelen zwischen diesen Systemen und dem System Aceton-*n*-Heptan. Daher wurde die Meßmethode von CLUSIUS u. Mitarb. mit zweckmäßigen Änderungen auch hier benutzt:

In einer Vakuumapparatur wurden durch Zusammendestillieren der Reinverbindungen Ampullen mit Lösungen definierter Konzentration hergestellt; die zugeschmolzenen Ampullen gelangten in einen Flüssigkeitsthermostaten; hier wurde durch Regulierung und Messung der Badtemperatur die Temperatur ermittelt, bei der sich der Ampulleninhalt entmischte.

² H. WOLFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 965.

³ KL. SCHÄFER und H. WOLFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 38.

⁴ H. WOLFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 419.

⁵ K. CLUSIUS und W. RINGER, Z. physik. Chem. Abt. A **187** (1940) 186.

⁶ K. CLUSIUS und H. ULMKE, Z. physik. Chem. Abt. A **189** (1941) 331.

Die Mischungen aus sorgfältig gereinigten Verbindungen im Vakuum herzustellen und in Ampullen abzuschließen, war notwendig, weil unter anderen Umständen bei Messung der Entmischungstemperatur gewisse Störungen zu befürchten waren:

So wurde beispielsweise die Entmischungstemperatur erhöht gefunden, wenn die Vakuumapparatur bei Herstellung der Mischungen nicht dicht war. Ursache dieser Störung dürfte das Eindringen atmosphärischer Feuchtigkeit in die Mischungen sein.

Ferner wurde in Vorversuchen mit weniger gereinigten Verbindungen und ohne Abschluß von der Atmosphäre statt des parabolischen ein „S-förmiger“ Verlauf der Entmischungskurve zur Molenbruchachse beobachtet. Ein ähnlicher Verlauf war von GUTHRIE⁷ beim System Triäthylamin-Wasser festgestellt worden, wurde hier aber erst von ROTHMUND⁸ als Verfälschung des wirklichen Verlaufs erkannt. CLUSIUS und RINGER⁵ beobachteten dann unter entsprechenden Bedingungen einen S-förmigen Verlauf der Mischungslücke beim System Aceton-Schwefelkohlenstoff: sie führten die Erscheinung auf die Anwesenheit von Wasserspuren zurück. Diese Erklärung scheint auch in unserem Fall zutreffend; denn bei den erwähnten Vorversuchen (diese erfolgten mit *n*-Hexan statt *n*-Heptan als Kohlenwasserstoff-Komponente) trat die durch den S-förmigen Verlauf vorgetäuschte Erhöhung der Entmischungstemperatur gerade in jenem Konzentrationsbereich auf, in dem die Konzentration der Verbindung überwiegt, die zur Wasseraufnahme nicht fähig ist, — nämlich im Gebiet großer Kohlenwasserstoff-Konzentrationen. Das entspricht dem Auftreten der betrachteten Erscheinung im Gebiet großer Schwefelkohlenstoff-Konzentrationen bei den Untersuchungen von CLUSIUS und RINGER.

Schließlich wurde beobachtet, daß selbst unter den korrekten Bedingungen, bei denen die Entmischungskurve des Systems Aceton-*n*-Heptan gemessen wurde, im Gebiet großer *n*-Heptan-Konzentrationen der Entmischung eine schwache Trübung vorausging, die bereits bei wesentlich höherer Temperatur eintrat (vgl. Tab. 1 Ampulle 20 bis 25). Es mag sich bei dieser Trübung um die Andeutung eines S-förmigen Verlaufs handeln, wie dieser in Mischungen, die mehr Feuchtigkeit enthalten, wohl stärker beobachtet wird.

Wenngleich andere Verunreinigungen als die Verunreinigung mit Wasser als Ursache der berichteten Erscheinungen nicht auszuschließen waren, wurden Aceton und *n*-Heptan nach ihrer Reinigung besonders sorgfältig getrocknet.

Die Trocknung des Acetons erfolgte durch Behandlung der in üblicher Weise gereinigten Verbindung⁵ mit geglühtem Kaliumcarbonat. Abweichend hiervon wurde die Verbindung auch getrocknet durch Kochen am Rückflußkühler mit amalgamierten Aluminiumschnitzeln bei Gegenwart einer Spur Jod als Katalysator. Dieses Verfahren brachte jedoch gegenüber der zuerst genannten Methode keine eindeutige Verbesserung der Meßergebnisse.

Trockenes *n*-Heptan wurde erhalten, indem die reindestillierte Verbindung im Vorratsgefäß (siehe unten) mit Natrium getrocknet und hiervon erst bei Herstellung der Mischung abdestilliert wurde.

⁷ F. GUTHRIE, Philos. Mag. (5) 18 (1884) 495.

⁸ V. ROTHMUND, Z. physik. Chem. 26 (1898) 433.

Die Füllung der Ampullen erfolgte mit der in Abb. 1 wiedergegebenen Vakuumapparatur.

Die Abbiegung der in der Zeichnung dargestellten Wägepipette *A* sollte etwa ablaufendem Hahnfett den Zutritt zur Ampulle verwehren. Einen ähnlichen Zweck erfüllten die konischen Verengungen oberhalb der Schliffkerne von Wägepipette und Vorratsgefäßen *C*₁ und *C*₂.

Zur Füllung der Ampulle wurde die evakuierte und gewogene Wägepipette an Schliff *B*₁ angesetzt, durch Destillation aus dem Vorratsgefäß *C*₁ mit der gewünschten Menge Aceton gefüllt und zu deren genauer Bestimmung gewogen.

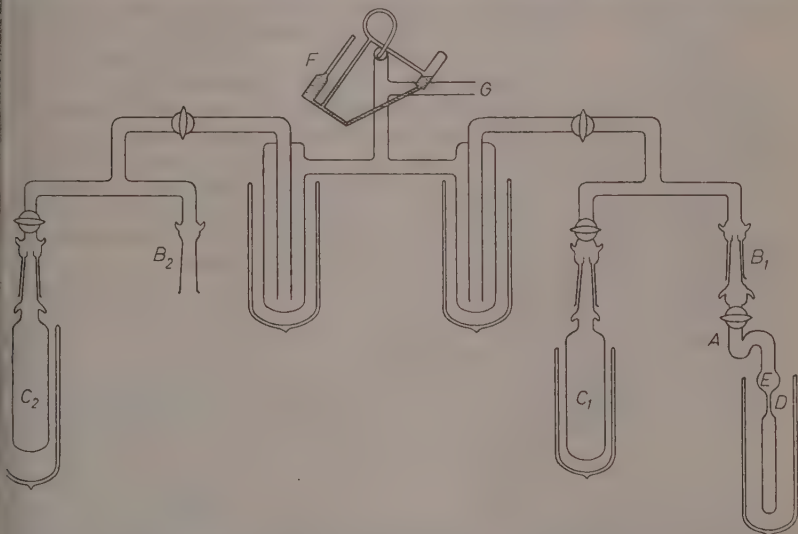


Abb. 1. Die Vakuumapparatur zur Herstellung der Mischungen. *A* = Wägepipette, *B*₁ und *B*₂ = Schliffe zum Ansetzen der Wägepipette, *C*₁ und *C*₂ = Vorratsgefäße, *D* = Abschmelzstelle der Ampulle, *E* = kugelförmige Erweiterung, *F* = Vakuummeter, *G* = Anschluß an Quecksilber-Diffusions-Pumpe

Anschließend wurde die Pipette an Schliff *B*₂ angesetzt, durch Destillation aus *C*₂ zusätzlich mit Kohlenwasserstoff gefüllt und zu dessen genauer Bestimmung nach Abschmelzen bei *D* abermals gewogen.

Störungen durch eine Lösung der Verbindung in Hahnfett wurden beim Eindestillieren des Acetons und der anschließenden Wägung vermieden, indem die Aceton-Seite der Vakuumapparatur mit Silikon-Fett gedichtet wurde; Silikon-Fett löst Aceton praktisch nicht.

Eine Dichtung auch der Kohlenwasserstoff-Seite mit Silikon-Fett war unzweckmäßig, da in Silikon-Fett Kohlenwasserstoffe noch schneller gelöst werden als in Apiezonfett. Bei Dichtung der Kohlenwasserstoff-Seite mit „zähem“ Apiezonfett wurden Störungen durch die Löslichkeit von *n*-Heptan im Hahnfett

vermieden, indem die Destillation bei kleinen Drucken ausgeführt wurde. Mit diesem Verfahren hatten bereits CLUSIUS u. Mitarb.^{5,6} bei normalem Druck in Apiezon gut lösliche Stoffe erfolgreich destilliert. Jedoch ist die Destillation nach dem Verfahren ohne besondere Vorkehrungen zeitraubend und bei der Destillation höherer Kohlenwasserstoffe als *n*-Heptan überhaupt nicht mehr durchführbar, weil die Destillation bei den erforderlichen kleinen Drucken praktisch zum Stillstand kommt. Hier half die Maßnahme, das Destillat noch

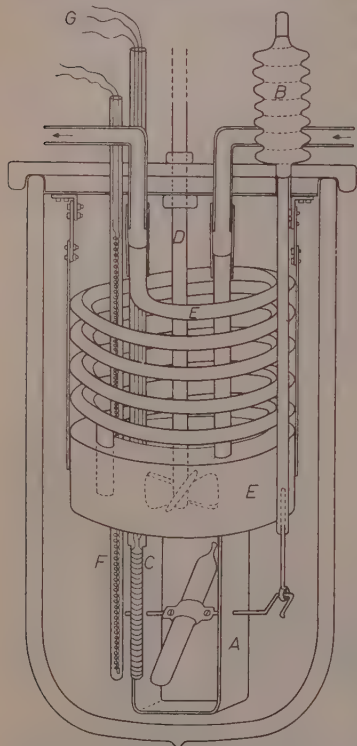


Abb. 2. Der Entmischungsthermostat. *A* = Bügel zum Halten der Ampulle, *B* = Gummi-Faltenbalg mit Glasstab zum Schwenken der Ampulle, *C* = Widerstandsthermometer, *D* = Schraubenrührer, *E* = Verdampfer für flüssige Luft, *F* = Quarzrohr mit Heizspirale, *G* = Zuleitung zur Meßbrücke

vor Passieren der Abschmelzstelle in den flüssigen Zustand zu überführen, so daß die Kapillare nicht im gasförmigen, sondern im flüssigen Zustand passiert wurde. Das wurde bewirkt, indem die Wägepipette oberhalb der Kapillare kugelförmig erweitert und die Erweiterung *E* (vgl. Abb. 1) wenigstens zeitweise in die die Pipette umgebende Kältemischung miteingetaucht wurde. Mit diesem Kunstgriff ging die Destillation auch bei niedrigen Drucken sehr schnell vor sich, wenn die Verbindungen zwischen Vorratsgefäß und Kugel genügend weit waren.

Mit der in der beschriebenen Weise verbesserten Methode wurde *n*-Heptan destilliert.

Störungen durch die Fettlöslichkeit von *n*-Heptan bei der zweiten Wägung entfielen, weil vor der Wägung die Ampulle bereits abgeschmolzen wurde.

Der Entmischungsthermostat (Abb. 2) war ein wärmeisoliert verschlossener Dewar mit zwei Sichtstreifen, der eine zur Beobachtung der Ampulle, der andere für den Eintritt des zur Beobachtung erforderlichen Lichts. Der Thermostat enthielt neben einer Vorrichtung zum Halten und Schwenken der Ampulle ein Widerstandsthermometer, einen Verdampfer für flüssige Luft zum Abkühlen, eine Heizspirale zum Erwärmen und einen Rührer zum Durchmischen der Badflüssigkeit.

Die Zusammensetzung des kupfernen Verdampfers aus einem weiten zylindrischen Hohlring und einer windungsreichen Spirale erlaubte, die flüssige Luft ohne Verluste durch Austritt noch unverdampfter Flüssigkeit auszunutzen. Die Unterbringung des Verdampfers in der oberen Hälfte des Temperaturbades rings um den wirksamen Rührer

verhinderte das Ablagern nicht mehr vermischbarer kalter Flüssigkeitsmassen über dem Boden des Dewars und ermöglichte damit eine sehr gleichmäßige Temperierung.

Als Badflüssigkeit dienten Lösungen von fester Kohlensäure in Methanol und wasserfreier Petroläther, der mit flüssiger Luft herabgekühlt war. Die Bedeutung, die der Gegenwart von Kohlensäure in den erstgenannten Lösungen für die Stabilisierung der Temperatur zukommt, wurde von CLUSIUS und RINGER⁵ dargetan.

Als Widerstandsthermometer diente ein Degussa-Hartglas-Widerstandsthermometer mit einer Platinwicklung von 100 Ohm bei 0°C. Thermometer dieser Art zeigen die Temperatur praktisch trägheitsfrei an und altern bei ihrer Verwendung unter 0°C nicht mehr.

Die Widerstandswerte wurden mit einer Brückenschaltung gemessen. Eliminierbarkeit des Brückenfehlers durch Vergleich der Festwiderstände mit einem Normalwiderstand ermöglichte bei Wahrung aller erforderlichen Bedingungen äußerst genaue Widerstandsmessungen.

Zur Eichung des Widerstandsthermometers wurden seine Widerstandswerte für vorgegebene Temperaturen ermittelt, und zwar im Entmischungsthermostaten unter den gleichen Bedingungen wie während der Hauptversuche, bei Kontrolle der Temperatur mit einem Ammoniak- und einem Kohlensäure-Dampfdruckthermometer. Mit den erhaltenen Werten ließ sich die Temperatur als Funktion des Widerstands durch NEWTONSche Interpolations-Polynome darstellen. Die Darstellung erfolgte zur Erleichterung der späteren Rechenarbeit nicht durch ein einheitliches Polynom für den gesamten Meßbereich, sondern durch zwei getrennte Polynome für sich überlappende Teilbereiche. Die Polynome erlaubten, aus den Widerständen beim Entmischungspunkt die Entmischungstemperatur auf $\pm 0,02^\circ\text{C}$ zu berechnen.

Als Kriterium für den Eintritt der Entmischung diente die erste in Längsrichtung der Ampulle sichtbare Trübung beim Abkühlen des Thermostaten. Grundsätzlich wäre auch die erste derartige Trübung beim Aufheizen des Thermostaten als Kriterium für den Eintritt der Entmischung in Frage gekommen. Zwischen den auf beide Weisen gewonnenen Temperaturen bestand jedoch eine Differenz, die bei mittleren Molenbrüchen zwar mit höchstens $0,01^\circ\text{C}$ innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Temperaturmessung lag, die in den Randgebieten aber teilweise 1 bis 2°C erreichte. Die Differenz in den Randgebieten scheint dadurch verursacht zu sein, daß Tröpfchen, wenn sie sich einmal gebildet haben, bei sehr kleinen und sehr großen Konzentrationen nur schwer wieder in Lösung gehen. Hieraus war zu folgern: Die Wiederauflösung ist als Kriterium für die Ermittlung des Entmischungspunktes ungeeignet. Es wurde deshalb darauf verzichtet, den beim Abkühlen gefundenen Temperaturwert mit dem beim Erwärmen gefundenen Wert zu mitteln.

Tabelle 1. *Mischungslücke im System Aceton-n-Heptan*

Am- pulle	Gew. % n-Heptan	Mol % n-Heptan	Entmi- schungs- temperatur in °C	Beobachtungen
1	2,4	1,4	— 98,25	{ Spontane Kristallisation aus dem unterkühlten Zustand; kein Punkt der Entmischungskurve
2	2,7	1,6	— 100,73	{ Entmischung im unterkühlten Zustand, dann erst Kristallisation; daher ein Punkt der Entmischungskurve
3	7,32	4,38	— 68,13	{ feine Tröpfchenschleier, dann Bildung von zwei Schichten
4	11,14	6,78	— 56,22	
5	15,80	9,76	— 45,63	
6	23,53	15,13	— 35,92	
7	26,65	17,39	— 33,36	
8	31,43	20,99	— 30,45	
9	35,77	24,40	— 28,30	{ schlagartig einsetzende, starke, bis auf weniger als 0,01 °C reproduzierbare Trübung; keine deutliche Opaleszenz
10	39,70	27,62	— 27,73	
11	41,48	29,13	— 27,62	
12	48,80	35,60	— 27,60	
13	53,23	39,74	27,61	
14	65,34	52,21	— 27,60	
15	71,48	59,45	27,73	
16	78,93	68,46	27,97	
17	80,35	70,25	28,08	
18	81,81	72,27	— 28,24	
19	88,17	81,20	— 32,35	
20	93,74	89,69	43,42	{ schon bei mäßiger Abkühlung sehr schwache Trübung; Beginn der Entmischung mit schwacher zusätzlicher Trübung, die sich bei weiterer geringer Temperatursenkung bis zur Bildung feinsten Tröpfchen verstärkt
21	95,28	92,13	— 51,5	
22	97,11	95,11	— 62,5	
23	97,62	95,97	— 72,8	
24	97,92	96,46	— 77,5	
25	98,5	97,51	83,2	
26	100	100	— 96,41	{ Kristallisation aus dem unterkühlten Zustand
27	69,22	56,60	— 24,49	{ nicht reproduzierbare, aus der Meßreihe herausfallende Werte
28	73,21	61,29	— 24,12	
29	74,78	63,31	— 21,3	
30	80,17	70,01	— 23,4	

2. Die Meßergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen, die sich über den ganzen Molenbruchbereich erstreckten, sowie charakteristische Beobachtungen bei diesen Messungen faßt Tab. 1 zusammen.

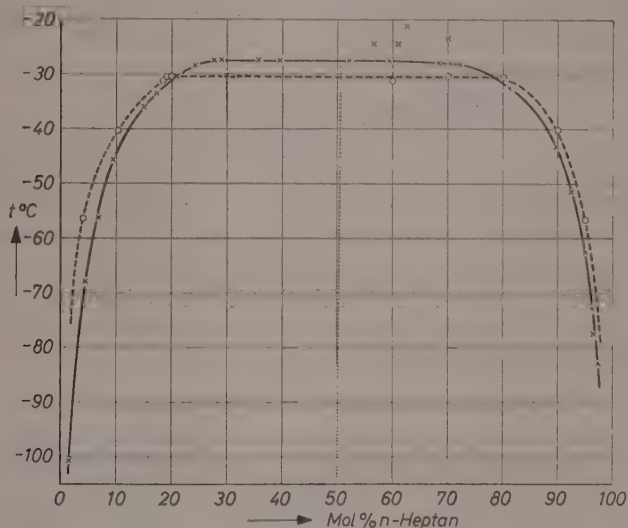


Abb. 3. Die Mischungslücke im System Aceton-*n*-Heptan. Ausgezogen: Gemessene Entmischungskurve (\times = Meßpunkte); Gestrichelt: Berechnete Entmischungskurve (\circ = berechnete Punkte); Punktirt: CAILLETET-MATTHIASsche Gerade der gemessenen Entmischungskurve

Bei Ampulle 2 wurde eine Entmischung im ungekühlten Zustand festgestellt; einen solchen Vorgang hatten auch CLUSIUS und RINGER⁹ beobachtet.

Im Gebiet von 60 bis 90% *n*-Heptan traten mehrfach stark streuende Werte auf; eine Ursache läßt sich hierfür nicht angeben, es sei denn, daß wiederum Verunreinigungen, etwa mit Spuren von Wasser, verantwortlich gemacht werden.

Im Bereich großer *n*-Heptan-Konzentrationen ging der Trübung bei der Entmischung eine schwache Trübung bei höherer Temperatur voraus; dadurch war die Entmischung im Gebiet großer *n*-Heptan-Konzentrationen sehr viel weniger scharf wahrzunehmen als im Gebiet kleiner *n*-Heptan-Konzentrationen. Zur Erklärung mag auch hier wieder, wie für diesen Fall schon S. 210 erörtert, die Anwesenheit von Verunreinigungen, besonders von Wasser, herangezogen werden.

Die Entmischungskurve, die sich aus den Messungen ergibt, zeigt Abb. 3. Die Kurve ist nahezu symmetrisch. Die Anwendung der CAILLETET-MATTHIASschen Regel liefert einen oberen kritischen Lösungspunkt bei $-27,60 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ und 50,4 Mol% *n*-Heptan.

Auffällig ist der flache Verlauf der Entmischungskurve im kritischen Gebiet. Meßgenauigkeit und Reinheit der gebrauchten Verbindungen reichen jedoch nicht aus, um die Frage zu entscheiden: Ob die Kurve im kritischen Gebiet nur sehr schwach gekrümmt ist oder ob sie hier über eine endliche Strecke genau gerade verläuft — wie z. Z. für gewisse Systeme im Zusammenhang mit einer Theorie der kritischen Phänomene erörtert wird⁹⁻¹⁴.

C. Die Berechnung der Mischungslücke

1. Die Ausgangswerte

Der Verlauf der Entmischungskurve des Systems Aceton-*n*-Heptan konnte aus Dampfdruckmessungen bzw. aus Aktivitätskoeffizienten, die durch Dampfdruckmessungen gewonnen waren, berechnet werden.

Die zur Rechnung verwendeten Aktivitätskoeffizienten entstammen Messungen, die in der eingangs erwähnten Arbeit von SCHÄFER, RALL und WIRTH¹ bei 50 und 0°C vorgenommen wurden, und sind in Tab. 2 zusammengestellt.

2. Die Ausführung der Berechnung

1. Die gemessenen Aktivitätskoeffizienten gelten für Molenbrüche, die sich im Versuch eingestellt haben und daher bei 50 und 0°C voneinander verschieden sind. Zur Berechnung der Mischungslücke werden sie zunächst für jede Meßtemperatur mit den Ansätzen von REDLICH und KISTER^{15,16} als Funktion des Molenbruchs dargestellt. Die erhaltenen Darstellungen erlauben dann, Aktivitätskoeffizienten für beliebige Molenbrüche zu berechnen, und somit auch für Molenbrüche, die bei 50 und 0°C gleich sind.

Die Ansätze von REDLICH und KISTER lauten mit 3 Konstanten (diese Zahl der Konstanten wird zur Darstellung der Werte von Tab. 2 benötigt) und mit $x = x_2$:

$$\log f_1 = x^2 \{ B + C(4x - 3) + D(4x[3x - 4] + 5) \}$$

$$\log f_2 = (1 - x) \{ B(1 - x) - C(4x^2 - 5x + 1) - D(12x^3 - 20x^2 + 9x - 1) \}.$$

⁹ J. E. MAYER und S. F. HARRISON, J. chem. Physics **6** (1938) 87.

¹⁰ O. K. RICE, J. chem. Physics **15** (1947) 314.

¹¹ B. H. ZIMM, J. chem. Physics **19** (1951) 1019.

¹² R. B. ROWDEN und O. K. RICE, J. chem. Physics **19** (1951) 1423.

¹³ O. K. RICE und D. ATAŞ, J. chem. Physics **22** (1954) 382.

¹⁴ O. K. RICE, J. chem. Physics **23** (1955) 164.

¹⁵ O. REDLICH und A. T. KISTER, Ind. Engng. Chem. **40** (1948) 345.

¹⁶ Vgl. auch G. KORTÜM und H. BUCHHOLZ-MEISENHEIMER: Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Springer Verlag 1952.

Tabelle 2. Aktivitätskoeffizienten des Systems Aceton(1)-*n*-Heptan(2) bei 50 und 0°C für Molenbrüche, die sich im Versuch eingestellt haben (gemessene Aktivitätskoeffizienten)

(x = Molenbruch, f = Aktivitätskoeffizient)

°C	x_1	x_2	$\log f_1$	$\log f_2$
50	0,956 ₂	0,043 ₈	- 0,006 ₄	0,705 ₃
	0,922 ₉	0,077 ₁	- 0,003 ₃	0,638 ₀
	0,860 ₂	0,139 ₈	+ 0,013 ₅	0,538 ₄
	0,753 ₉	0,246 ₁	0,052 ₅	0,395 ₁
	0,645 ₃	0,354 ₇	0,099 ₀	0,288 ₁
	0,524 ₁	0,475 ₉	0,163 ₅	0,188 ₅
	0,408 ₀	0,592 ₀	0,240 ₁	0,126 ₈
	0,278 ₈	0,721 ₂	0,348 ₇	0,066 ₅
	0,268 ₀	0,732 ₀	0,359 ₈	0,049 ₁
	0,192 ₀	0,808 ₀	0,436 ₀	0,039 ₉
	0,127 ₀	0,873 ₀	0,504 ₁	0,016 ₁
	0,110 ₉	0,889 ₁	0,544 ₅	0,020 ₂
	0,060 ₈	0,949 ₇	0,609 ₃	0,012 ₇
0	0,033 ₅	0,966 ₅	0,618 ₈	0,005 ₅
	0,943 ₉	0,056 ₁	0,004 ₀	0,902 ₉
	0,878 ₂	0,121 ₈	0,018 ₃	0,747 ₄
	0,791 ₁	0,208 ₉	0,049 ₃	0,583 ₉
	0,780 ₀	0,220 ₀	0,057 ₅	0,561 ₆
	0,684 ₁	0,315 ₉	0,105 ₇	0,429 ₂
	0,516 ₆	0,483 ₄	0,214 ₈	0,256 ₉
	0,195 ₀	0,805 ₀	0,551 ₇	0,065 ₅
	0,110 ₉	0,889 ₁	0,676 ₂	0,054 ₅

Von den tabellierten Werten enthalten die 50°-Werte Realgaskorrekturen; hingegen sind die 0°-Werte wegen des geringen Betrags der Korrekturen bei 0° nicht verbessert.

Die Konstanten B und C sind ermittelbar, indem in die Gleichungen $x = 0,5$ und die zugehörigen Werte von $\log f_1$ und $\log f_2$ eingesetzt werden und dann die Gleichungen nach B und C aufgelöst werden; $\log f_1$ und $\log f_2$ bei $x = 0,5$ werden durch genaue Interpolation der Meßwerte erhalten. Die Konstante D ist ermittelbar, indem in die Gleichungen die Werte vom $\log f_1$ und $\log f_2$ in den Gebieten $x = 0,25$ und $x = 0,75$, die zugehörigen Molenbrüche und die bereits festgelegten Werte von B und C eingesetzt werden und dann die Gleichungen nach D aufgelöst und die erhaltenen D -Werte gemittelt werden.

Die Interpolation der Werte von Tab. 2 ergibt für $x = 0,5$

$$\text{bei } 50^\circ\text{C: } \log f_1 = 0,178_1 \quad \log f_2 = 0,175_1$$

$$\text{bei } 0^\circ\text{C: } \log f_1 = 0,225_1 \quad \log f_2 = 0,223_5.$$

Mit den erhaltenen Beträgen folgen aus den Ansätzen für $x = 0,5$

$$\text{bei } 50^\circ\text{C: } B = +0,706_4 \quad C = -0,006$$

$$\text{bei } 0^\circ\text{C: } B = +0,897_2 \quad C = -0,003_2.$$

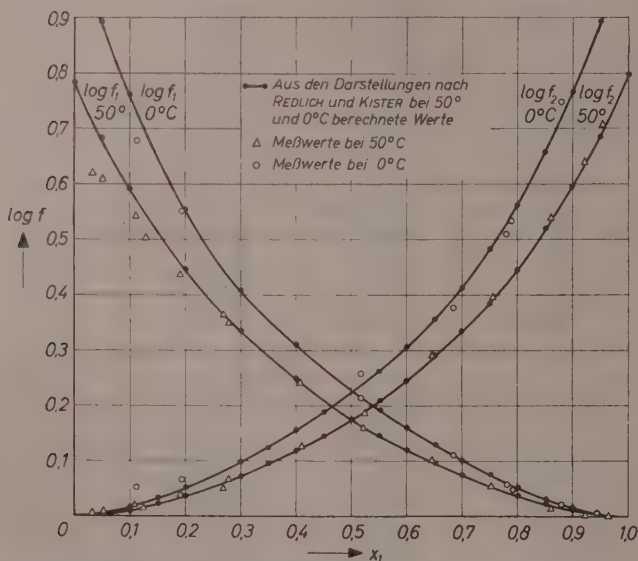


Abb. 4. Verlauf der Aktivitätskoeffizienten des Systems Aceton (1) -n-Heptan (2) bei 50 und 0°C gemäß den Darstellungen der Meßwerte nach REDLICH und KISTER mit 3 Konstanten (x = Molenbruch, f = Aktivitätskoeffizient)

Hieraus resultiert in der angegebenen Weise

$$\text{bei } 50^\circ\text{C: } D = 0,082_9$$

$$\text{bei } 0^\circ\text{C: } D = 0,151.$$

Mit den berechneten Konstanten ergeben die REDLICH-KISTER-schen Gleichungen für Molenbrüche, die von 0 bis 1 fortlaufen und bei 50 und 0°C gleich sind, die in Tab. 3 enthaltenen Aktivitätskoeffizienten.

Werden die gefundenen Werte gegen den Molenbruch aufgetragen, so geben die verbindenden Kurven mit geringen Abweichungen auch die Meßwerte wieder, — wie es sein muß, wenn deren Darstellung nach REDLICH und KISTER mit 3 Konstanten richtig ist (vgl. Abb. 4).

Tabelle 3. Aktivitätskoeffizienten des Systems Aceton(1)-*n*-Heptan(2) bei 50 und 0 °C für Molenbrüche, die bei beiden Temperaturen gleich sind (berechnete Aktivitätskoeffizienten)

(x = Molenbruch, f = Aktivitätskoeffizient)

°C	x_1	x_2	$\log f_1$	$\log f_2$
50	0,00	1,00	0,783 ₃	
	0,05	0,95	0,680 ₃	0,004 ₈
	0,10	0,90	0,590 ₇	0,009 ₈
	0,15	0,85		0,020 ₉
	0,20	0,80	0,444 ₉	0,035 ₃
	0,30	0,70	0,333 ₇	0,072 ₄
	0,35	0,65		0,094 ₂
	0,40	0,60	0,247 ₂	0,118 ₆
	0,45	0,55		0,145 ₅
	0,50	0,50	0,178 ₁	0,175 ₁
	0,55	0,45	0,148 ₄	0,207 ₉
	0,60	0,40	0,121 ₂	0,244 ₇
	0,65	0,35	0,095 ₅	0,285 ₉
	0,70	0,30	0,074 ₁	0,332 ₅
	0,75	0,25		0,385 ₇
	0,80	0,20	0,036 ₅	0,446 ₅
	0,85	0,15	0,021 ₆	0,516 ₃
	0,90	0,10	0,010 ₂	0,596 ₇
	0,95	0,05	0,002 ₇	0,687 ₉
	1,00	0,00		0,795 ₃
0	0,00	1,00	1,045 ₀	
	0,05	0,95	0,893 ₃	0,007 ₆
	0,10	0,90	0,764 ₂	0,014 ₂
	0,15	0,85		0,029 ₃
	0,20	0,80	0,562 ₂	0,049 ₄
	0,30	0,70	0,416 ₂	0,097 ₆
	0,35	0,65		0,125 ₄
	0,40	0,60	0,308 ₅	0,155 ₅
	0,45	0,55		0,187 ₆
	0,50	0,50	0,225 ₁	0,223 ₅
	0,55	0,45	0,189 ₅	0,262 ₉
	0,60	0,40	0,157 ₀	0,307 ₁
	0,65	0,35	0,126 ₆	0,357 ₅
	0,70	0,30	0,098 ₆	0,415 ₃
	0,75	0,25		0,483 ₄
	0,80	0,20	0,050 ₀	0,563 ₆
	0,85	0,15	0,030 ₁	0,656 ₂
	0,90	0,10	0,014 ₄	0,767 ₄
	0,95	0,05	0,003 ₈	0,904 ₄
	1,00	0,00		1,051 ₄

Aus den ermittelten Aktivitätskoeffizienten folgen mit dem Molenbruch die entsprechenden Aktivitäten. Diese sind in Tab. 4 zusammengestellt.

2. Von den Aktivitäten bei zwei Temperaturen für den gleichen Molenbruch kann auf die Aktivitäten bei den Temperaturen der Mischungslücke extrapoliert werden*.

Tabelle 4. Aktivitäten des Systems Aceton-(1)n-Heptan(2) bei 50 und 0°C für Molenbrüche, die bei beiden Temperaturen gleich sind (berechnete Aktivitäten)
(x = Molenbruch, a = Aktivität)

°C	x_1	x_2	$\log a_1$	$\log a_2$
50	0,05	0,95	0,379 ₃ - 1	0,982 ₅ - 1
	0,10	0,90	0,590 ₇ - 1	0,964 ₆ - 1
	0,20	0,80	0,745 ₉ - 1	0,938 ₅ - 1
	0,30	0,70	0,810 ₈ - 1	0,917 ₄ - 1
	0,40	0,60	0,849 ₃ - 1	0,896 ₈ - 1
	0,50	0,50	0,877 ₁ - 1	0,874 ₁ - 1
	0,55	0,45	0,888 ₈ - 1	0,861 ₁ - 1
	0,60	0,40	0,899 ₄ - 1	0,846 ₃ - 1
	0,65	0,35	0,908 ₄ - 1	0,830 ₀ - 1
	0,70	0,30	0,919 ₂ - 1	0,809 ₆ - 1
	0,75	0,25		0,783 ₆ - 1
	0,80	0,20	0,939 ₆ - 1	0,747 ₅ - 1
	0,85	0,15	0,951 ₁ - 1	0,692 ₄ - 1
	0,90	0,10	0,964 ₄ - 1	0,596 ₇ - 1
	0,95	0,05	0,980 ₄ - 1	0,386 ₉ - 1
0	0,05	0,95	0,592 ₃ - 1	0,985 ₃ - 1
	0,10	0,90	0,764 ₂ - 1	0,968 ₄ - 1
	0,20	0,80	0,803 ₂ - 1	0,952 ₅ - 1
	0,30	0,70	0,893 ₃ - 1	0,942 ₇ - 1
	0,40	0,60	0,910 ₈ - 1	0,933 ₇ - 1
	0,50	0,50	0,924 ₂ - 1	0,922 ₅ - 1
	0,55	0,45	0,929 ₉ - 1	0,916 ₂ - 1
	0,60	0,40	0,935 ₂ - 1	0,909 ₂ - 1
	0,65	0,35	0,939 ₄ - 1	0,901 ₆ - 1
	0,70	0,30	0,943 ₇ - 1	0,892 ₇ - 1
	0,75	0,25		0,881 ₃ - 1
	0,80	0,20	0,953 ₁ - 1	0,864 ₀ - 1
	0,85	0,15	0,959 ₅ - 1	0,832 ₉ - 1
	0,90	0,10	0,968 ₆ - 1	0,767 ₄ - 1
	0,95	0,05	0,981 ₅ - 1	0,603 ₄ - 1

* Die mit den Aktivitäten vorgenommene Extrapolation ist analog auch mit den Aktivitätskoeffizienten durchführbar; dann sind aus den extrapolierten Aktivitätskoeffizienten die entsprechenden Aktivitäten zu errechnen.

Nach OTHMER und GILMONT^{17, 18} gelten nämlich bei konstantem Molenbruch in einem größeren Anwendungsbereich die Beziehungen:

$$\log a_1 = -\frac{\Delta H_1}{L_1} \log p_{01} + \text{const.} = -\frac{\Delta H_1}{L_2} \log p_{02} + \text{const.}$$

$$\log a_2 = -\frac{\Delta H_2}{L_2} \log p_{02} + \text{const.} = -\frac{\Delta H_2}{L_1} \log p_{01} + \text{const.}$$

a_1 bzw. a_2 = Aktivität der Komponente 1 bzw. 2,

ΔH_1 bzw. ΔH_2 = differentielle Mischungswärme der Komponente 1 bzw. 2,

L_1 bzw. L_2 = molare Verdampfungswärme der Komponente 1 bzw. 2,

p_{01} bzw. p_{02} = Dampfdruck der reinen Komponente 1 bzw. 2.

Demnach sind Logarithmus der Aktivität und Logarithmus des Dampfdrucks jeder der Reinkomponenten zueinander linear. Daher können die Aktivitäten für beliebige Temperaturen, und somit auch für die Temperaturen der Mischungslücke, berechnet werden, wenn sie für 2 Temperaturen bekannt sind (Kenntnis der Dampfdruckformel wenigstens einer der Reinkomponenten vorausgesetzt).

Zur Extrapolation der Aktivitäten bei 50 und 0°C auf die Temperaturen der Mischungslücke wird zweckmäßig sowohl bei Aceton als auch bei *n*-Heptan die Dampfdruckformel von Aceton benutzt; denn diese¹⁹ ist mit

$$\log p = 7,02447 - \frac{1161}{224 + t}$$

(t = Temperatur in °C)

genauer bekannt als die entsprechende Formel von *n*-Heptan.

Um Fehler durch Ungenauigkeit der Zeichnung zu vermeiden, ist es ferner vorteilhaft, die Extrapolation nicht graphisch, sondern durch Rechnung vorzunehmen.

Zur Extrapolation durch Rechnung dient zweckmäßig die aus den OTHMER-GILMONTschen Gleichungen herleitbare Beziehung

$$\log a = -\alpha \Delta \log p_0 + \log a''$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{\log a'' - \log a'}{\log p_0'' - \log p_0'} \quad \text{und} \quad \Delta \log p_0 = \log p_0'' - \log p_0'.$$

Der Ausdruck gilt für jede Komponente. In ihm bedeuten a' die Aktivität bei der tieferen Temperatur t' (im vorliegenden Fall 0°C) und a'' die Aktivität für den gleichen Molenbruch bei der höheren Temperatur t'' (im vorliegenden Fall

¹⁷ D. F. OTHMER, Ind. Engng. Chem. **32** (1940) 841.

¹⁸ D. F. OTHMER und R. GILMONT, Ind. Engng. Chem. **36** (1944) 858.

¹⁹ R. R. DREISBACH, Physical properties of chemical substances, The Dow Chemical Company, Midland/Michigan.

Tabelle 5. *Aktivitäten des Systems Aceton(1)-n-Heptan(2) bei den Temperaturen der Mischungslücke (extrapolierte Aktivitäten)* $(x = \text{Molenbruch, } a = \text{Aktivität})$

$^{\circ}\text{C}$	x_1	x_2	$\log a_1$	$\log a_2$
30,0	0,20	0,80	0,962 ₈ - 1	0,964 ₅ - 1
	0,30	0,70	0,963 ₄ - 1	0,963 ₅ - 1
	0,40	0,60	0,962 ₈ - 1	0,965 ₀ - 1
	0,50	0,50	0,964 ₁ - 1	0,963 ₅ - 1
	0,55	0,45	0,964 ₇ - 1	0,962 ₇ - 1
	0,60	0,40	0,965 ₄ - 1	0,962 ₅ - 1
	0,65	0,35	0,965 ₇ - 1	0,962 ₃ - 1
	0,70	0,30	0,964 ₅ - 1	0,963 ₅ - 1
	0,75	0,25		0,964 ₄ - 1
	0,80	0,20	0,964 ₅ - 1	0,962 ₅ - 1
35,0	0,85	0,15	0,966 ₇ - 1	0,952 ₀ - 1
	0,10	0,90	0,940 ₃ - 1	0,973 ₈ - 1
	0,20	0,80	0,977 ₇ - 1	0,966 ₈ - 1
	0,30	0,70	0,976 ₀ - 1	0,967 ₄ - 1
	0,40	0,60	0,972 ₈ - 1	0,971 ₁ - 1
	0,50	0,50	0,971 ₉ - 1	0,971 ₅ - 1
	0,55	0,45	0,971 ₈ - 1	0,972 ₈ - 1
	0,60	0,40	0,971 ₅ - 1	0,974 ₀ - 1
	0,65	0,35	0,970 ₉ - 1	0,974 ₃ - 1
	0,70	0,30	0,968 ₅ - 1	0,977 ₈ - 1
37,5	0,75	0,25		0,980 ₄ - 1
	0,80	0,20	0,966 ₈ - 1	0,983 ₁ - 1
	0,85	0,15	0,967 ₇ - 1	0,975 ₅ - 1
	0,90	0,10		0,940 ₃ - 1
	0,10	0,90	0,955 ₅ - 1	
	0,90	0,10		0,955 ₆ - 1
	0,05	0,95		0,988 ₅ - 1
	0,10	0,90	0,970 ₉ - 1	0,974 ₆ - 1
	0,20	0,80	0,002 ₇	0,969 ₃ - 1
	0,30	0,70	0,991 ₆ - 1	0,972 ₇ - 1
- 40,0	0,40	0,60	0,983 ₅ - 1	0,977 ₇ - 1
	0,50	0,50	0,980 ₃ - 1	0,980 ₂ - 1
	0,55	0,45	0,978 ₈ - 1	0,983 ₂ - 1
	0,60	0,40	0,977 ₇ - 1	0,984 ₀ - 1
	0,65	0,35	0,975 ₄ - 1	0,985 ₈ - 1
	0,70	0,30	0,972 ₉ - 1	0,991 ₇ - 1
	0,75	0,25		0,996 ₄ - 1
	0,80	0,20	0,969 ₂ - 1	0,002 ₈ - 1
	0,85	0,15	0,969 ₆ - 1	0,998 ₇ - 1
	0,90	0,10	0,973 ₆ - 1	0,970 ₃ - 1
	0,95	0,05	0,982 ₇ - 1	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

°C	x_1	x_2	$\log a_1$	$\log a_2$
-42,5	{ 0,10	0,90	0,987 ₀ -- 1	
	{ 0,10	0,90	0,003 ₃	0,975 ₃ -- 1
	{ 0,20	0,80	0,024 ₈ -- 1	0,971 ₈ -- 1
-45,0	{ 0,80	0,20	0,971 ₇ -- 1	0,024 ₀
	{ 0,85	0,15	0,970 ₄ -- 1	
	{ 0,90	0,10	0,974 ₁ -- 1	0,002 ₀
-50,0	{ 0,05	0,95	0,927 ₇ -- 1	
	{ 0,10	0,90	0,037 ₁	
	{ 0,90	0,10	0,975 ₅ -- 1	0,036 ₅
-52,5	{ 0,95	0,05		0,934 ₀ -- 1
	{ 0,05	0,95	0,950 ₀ -- 1	
	{ 0,95	0,05		0,962 ₀ -- 1
-55,0	{ 0,05	0,95	0,972 ₂ -- 1	0,990 ₅ -- 1
	{ 0,95	0,05	0,983 ₄ -- 1	0,989 ₀ -- 1
-60,0	{ 0,05	0,95	0,019 ₃	0,990 ₀ -- 1
	{ 0,95	0,05	0,983 ₇ -- 1	0,037 ₀

50° C); p_0' und p_0'' bezeichnen die t' und t'' entsprechenden Dampfdrucke der als Bezugsverbindung gewählten Reinkomponente; p_0 gibt schließlich den Dampfdruck bei der Temperatur t an, für die mit der angeführten Beziehung die Aktivität a bzw. deren Logarithmus zu errechnen ist.

Auf die angegebene Weise werden für Temperaturen der Mischungslücke Aktivitäten extrapoliert, die in Tab. 5 zusammengestellt sind.

Die Tabelle enthält bei Temperaturen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur nur Aktivitäten für mittlere Molenbrüche, bei tieferen Temperaturen aber nur Aktivitäten für die Randgebiete des Molenbruchbereichs; denn es erübrigt sich, Aktivitäten für Wertepaare von Temperatur und Zusammensetzung zu berechnen, die sicherlich keinem Punkt der Entmischungskurve zukommen.

Es genügt ferner, die Extrapolation für Temperaturen vorzunehmen, die um jeweils 5° C fortschreiten; dann füllen aber einige Werte, die zur Zeichnung der Abb. 5a und b benötigt werden, außerhalb des dargestellten Bereichs. Um hier diesen nicht größer wählen zu müssen und innerhalb seiner noch genügend Werte zur Zeichnung der Kurven zu haben, sind in Tab. 5 auch noch Aktivitäten bei -37,5, -42,5 und -52,5° C angegeben.

Vergleiche auch die Bemerkung in Klammern bei Abb. 5!

3. Mit den extrapolierten Aktivitäten ist der Temperaturverlauf der Aktivitäten im Temperaturgebiet der Mischungslücke gegeben, wenn die extrapolierten Werte als Funktion der Temperatur aufgetragen werden.

Bei Abb. 5 sind in Teilbild *a* die Logarithmen* der extrapolierten Aktivitäten von Aceton und in Teilbild *b* die Logarithmen der extrapolierten Aktivitäten von *n*-Heptan als Funktion der Temperatur

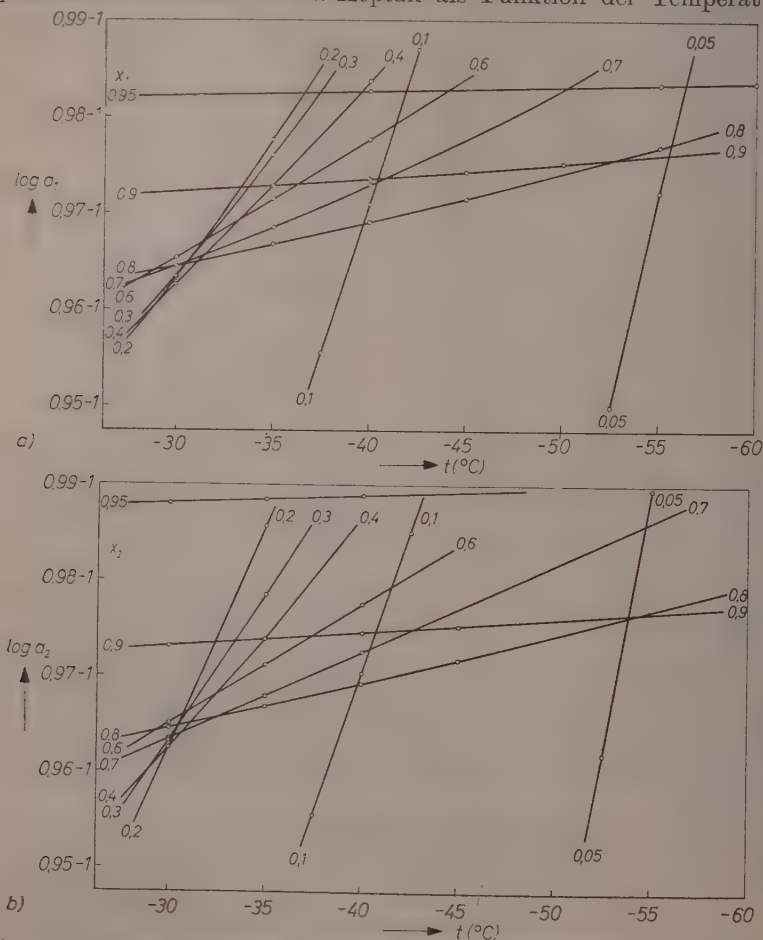


Abb. 5. Aktivitäts-Temperatur-Diagramme des Systems Aceton(1)-*n*-Heptan(2) für den Temperaturbereich der Mischungslücke. a = Aktivität, t = Temperatur in $^{\circ}\text{C}$, x = Molenbruch. a) Aktivitäts-Temperaturkurven von Aceton; b) Aktivitäts-Temperaturkurven von *n*-Heptan. (In den Zeichnungen sind zur Erhöhung der Übersicht die Kurven für mehrere Molenbrüche fortgelassen)

* Der Übergang von den bei der Extrapolation anfallenden Logarithmen auf die Numeri ist nicht erforderlich.

aufgetragen; hierbei sind Punkte, die gleichen Molenbrüchen entsprechen, durch Kurvenzüge verbunden.

In den so gewonnenen Diagrammen wird der Temperaturverlauf der Aktivitäten einer bestimmten Zusammensetzung jeweils durch ein Kurvenpaar beschrieben. Von dem Paar entspricht eine Kurve der ersten Komponente und ist Teilbild *a*) zu entnehmen; die andere Kurve entspricht der zweiten Komponente und ist Teilbild *b*) zu entnehmen.

4. Aus dem Temperaturverlauf der Aktivitäten bzw. aus den Aktivitäts-Temperatur-Diagrammen können jeweils 2 Punkte der Entmischungskurve gleichzeitig bestimmt werden.

Hierbei wird davon ausgegangen: daß jeweils zwei Punkte der Entmischungskurve Zusammensetzungen entsprechen, die sich bei der gleichen Temperatur entmischen; und daß bei der Entmischungstemperatur die Aktivität jeder Komponente in diesen beiden Zusammensetzungen dieselbe ist.

Daraus folgt: In den Aktivitäts-Temperatur-Diagrammen existiert zu jedem vorgegebenen Kurvenpaar ein zweites Kurvenpaar, dessen Kurven die entsprechenden Kurven des vorgegebenen Paares bei der Entmischungstemperatur schneiden.

Die Ermittlung von zwei Punkten der Entmischungskurve ist demnach damit identisch, jenes zweite Kurvenpaar und den Schnittpunkt seiner Kurven mit den entsprechenden Kurven des ersten Paares aufzusuchen.

Es wird nun beobachtet (vgl. Abb. 5): daß die Kurven eines vorgegebenen Paares nicht nur von einer, sondern von beliebig vielen anderen Aktivitäts-Temperaturkurven geschnitten werden, wenn diese für beliebig viele Molenbrüche gezeichnet sind; und daß nicht nur ein Kurvenpaar, sondern beliebig viele Kurvenpaare existieren, deren Kurven die entsprechenden Kurven des vorgegebenen Paares bei derselben Temperatur schneiden.

Aus der großen Zahl der zuletzt bezeichneten Kurvenpaare erfüllt aber nur ein Paar, ebenso wie das vorgegebene Kurvenpaar, die an eine wirkliche Mischung zu stellende Bedingung: daß die Summe der Molenbrüche 1 ist.

Dieses Kurvenpaar kann — an die Summenbedingung anknüpfend — ausgesondert werden: indem zunächst die Molenbrüche aller Kurven, die im Diagramm der ersten Komponente die hier vorgegebene Kurve schneiden, als Funktion der Temperatur beim Schnittpunkt aufgetragen werden; indem dann in gleicher Weise mit den Molenbrüchen

der Kurven verfahren wird, die im Diagramm der zweiten Komponente die dort vorgegebene Kurve schneiden; und indem schließlich aus den Einzelkurven die Summenkurve gezeichnet wird.

In der erhaltenen Darstellung liefern dann die Molenbrüche der Einzelkurven beim Wert 1 der Summenkurve das gesuchte Kurvenpaar. Sie geben zugleich die Zusammensetzung der Phase an, die sich bei der gleichen Temperatur wie die vorgegebene Phase entmischt. Die Entmischungstemperatur ist mit dem Temperaturwert beim Summenwert 1 identisch.

Werden auf die beschriebene Weise nicht nur 1, sondern 5 bis 6 Punktpaare bestimmt, so ist die Entmischungskurve als Ganzes konstruierbar.

Zur Ermittlung der Entmischungskurve von Aceton-*n*-Heptan werden die Zusammensetzungen mit den Molenbrüchen $x_1 = 0,05$, $0,1$, $0,2$, $0,3$ und $0,4$ vorgegeben. Die Koordinaten zur Zeichnung der Molenbruch-Temperaturkurven für die vorgegebenen Zusammensetzungen sind dann den Abb. 5a und b zu entnehmen. Einzel- und Summenkurven, die mit diesen Koordinaten erhalten werden, sind in den Abb. 6a–e wiedergegeben.

In den Abb. 6a–e steigen die Einzelkurven von kleineren zu größeren Ordinaten an bzw. fallen von größeren zu kleineren Ordinaten ab; hierbei biegen sie nach zunächst langgestrecktem Verlauf teilweise ein- bzw. zweimal um und treffen sich in den Abb. c und d bei der Ordinate 0,5. Die Summenkurve ist für den langen Ast der Einzelkurven und deren erste Umbiegung gezeichnet, für letztere jedoch nicht mehr in Abb. e (vgl. die folgenden Bemerkungen über den Verlauf der Kurven in e). Auf eine Wiedergabe der Summenkurve für die zweite Umbiegung der Einzelkurven ist verzichtet, da die zweite Umbiegung wie auch schon die erste Umbiegung nur instabile Phasen liefert (siehe unten).

Wenn in den Abb. 6a–e die Molenbrüche und die Temperatur beim Summenwert 1 abgelesen werden, wird bemerkt:

Bei Vorgabe von $x_1 = 0,05$ und $x_1 = 0,10$ werden eindeutige Werte sowohl für die Zusammensetzung der koexistenten Phase als auch für die Entmischungstemperatur gefunden. Bei Vorgabe von $x_1 = 0,20$ und $x_1 = 0,30$ ist jedoch nur der Temperaturwert eindeutig; für die Zusammensetzung der koexistenten Phase werden mehrere Werte ermittelt. Bei Vorgabe von $x_1 = 0,40$ ist außer dem Wert für die Entmischungstemperatur auch das Ergebnis für die Zusammensetzung der koexistenten Phase eindeutig.

Der Temperaturwert liegt bei Vorgabe von $x_1 = 0,40$ etwas tiefer als bei Vorgabe von $x_1 = 0,20$ und $x_1 = 0,30$; außerdem sind bei Vorgabe von $x_1 = 0,40$

die einzelnen Molenbruch-Temperaturkurven gegeneinander verschoben (vgl. Abb. 6e). Die beiden Befunde mögen dadurch bedingt sein, daß bei Darstellung der Aktivitätskoeffizienten nach REDLICH und KISTER die Konstante D nicht

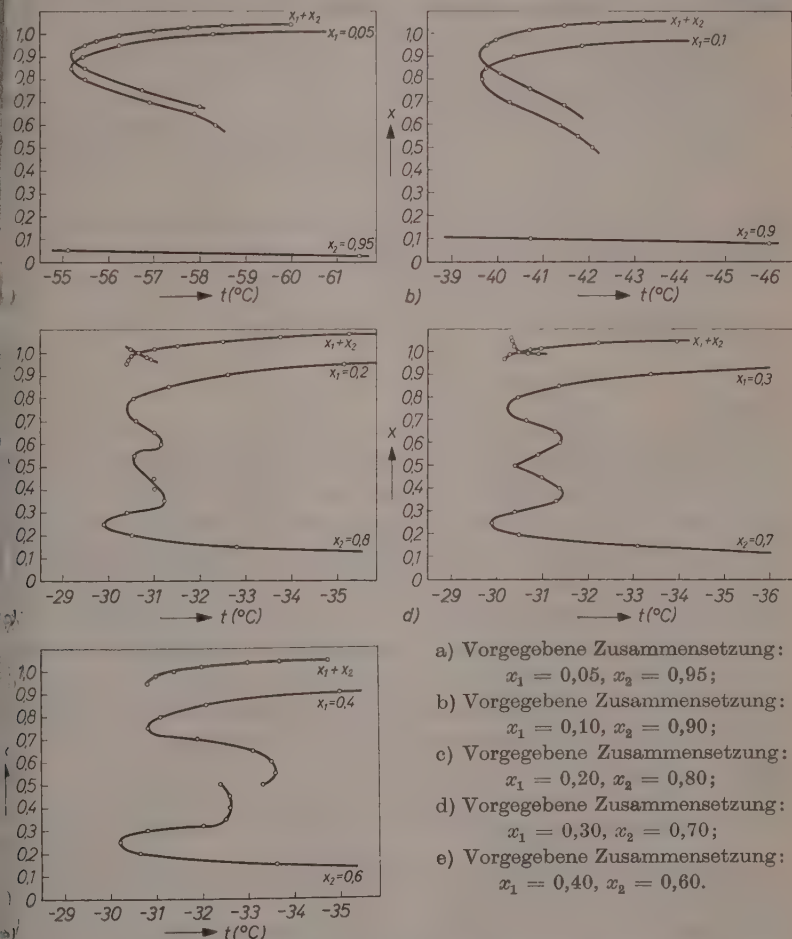


Abb. 6. Molenbruch-Temperatur-Diagramme d. Systems Aceton(1)-*n*-Heptan(2)
 x = Molenbruch, t = Temperatur in °C

genügend genau bestimmt ist; durch geringe Änderung der Werte von D wird nämlich bewirkt, daß bei Vorgabe von $x_1 = 0,40$ derselbe Temperaturwert gefunden wird wie bei Vorgabe von $x_1 = 0,30$ und die Molenbruch-Temperaturkurven nicht mehr gegeneinander verschoben sind; in diesem Falle sind die Ergebnisse für die Zusammensetzung der koexistenten Phase auch wieder mehrdeutig.

Die erhaltenen Werte, zusammen mit den Werten für die Zusammensetzung der vorgegebenen Phase, sind in Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6. *Ermittelte Punkte der Entmischungskurve des Systems Aceton(1)-n-Heptan(2)*

Vorgegebene Phase		Ermittelte koexistente Phase		Ermittelte Entmischungstemperatur in °C
x_1	x_2	x_1	x_2	t
0,05	0,95	0,958	0,042	— 56,45
0,10	0,90	0,896	0,104	— 40,28
0,20	0,80	{ 0,808 (0,695)	{ 0,192 (0,305)	{ — 30,65
0,30	0,70	{ 0,80 (0,70)	{ 0,20 (0,30)	{ — 30,50
0,40	0,60	0,82	0,18	— 31,40

Die Wertepaare für die Zusammensetzung einer Phase und die zugehörige Entmischungstemperatur bezeichnen jeweils einen Punkt der Entmischungskurve und erlauben, diese zu konstruieren. Hierbei werden, wenn zusammen mit den vorgegebenen Werten mehr als zwei Zusammensetzungen für die gleiche Temperatur vorliegen, nur die Randwertepaare berücksichtigt; denn die mittleren Wertepaare (in Tab. 6 in Klammern gesetzt) entsprechen instabilen Phasen und kommen keinem Punkt der Entmischungskurve zu.

Die erhaltene Entmischungskurve des Systems Aceton-*n*-Heptan ist in Abb. 3 neben der gemessenen Kurve wiedergegeben.

3. Vergleich der berechneten mit der gemessenen Entmischungskurve; Fehlerbetrachtung

Ein Vergleich der berechneten mit der gemessenen Entmischungskurve läßt erkennen: Zwischen beiden Kurven besteht beim kritischen Lösungspunkt ein Unterschied von 2,9°C, indem die berechnete Kurve um diesen Betrag tiefer liegt als die gemessene Kurve; in den Randgebieten des Molenbruchbereichs sind die Abweichungen der beiden Kurven voneinander teils kleiner, teils größer.

Die Übereinstimmung ist jedoch durchaus befriedigend, wenn berücksichtigt wird, daß geringe Fehler der in die Rechnung eingehenden Größen bzw. geringe Fehler bei Ausführung der Rechnung merk-

liche Änderungen des berechneten Kurvenverlaufs zur Folge haben. Fehler der in die Rechnung eingehenden Größen können durch ungenaue Messung der Aktivitätskoeffizienten und unzulängliche Realgaskorrektur der gemessenen Werte bedingt sein; Fehler bei Ausführung der Berechnung können bei mangelnder Genauigkeit der zur Extrapolation verwendeten Dampfdruckformel auftreten sowie schließlich auch, wenn der zulässige Anwendungsbereich der Gleichungen von OTHMER und GILMONT überschritten wird.

Um ein Beispiel zu geben: Ein systematischer Fehler der in die Rechnung eingehenden Aktivitätskoeffizienten von 1 % — sei es durch Meßfehler, sei es durch ungenügende Realgaskorrekturen — ergibt bei dem System Aceton-*n*-Heptan Temperaturfehler, die am kritischen Lösungspunkt bei den gegebenen Daten etwa 5°C betragen.

4. Schlußbetrachtung

Die vorgeführte Rechnung ist auf andere Systeme übertragbar. Daher erscheint es möglich, mit dem angegebenen Verfahren auch bei anderen Systemen aus entsprechenden Messungen von Aktivitätskoeffizienten auf das Vorhandensein von Mischungslücken zu schließen und diese mit befriedigender Annäherung zu berechnen.

Eine weitere Art, die Mischungslücke des Systems Aceton-*n*-Heptan und auch Mischungslücken anderer Systeme zu berechnen, teilen SCHÄFER, RALL und WIRTH¹ mit; bei dieser Berechnungsart werden ebenfalls Aktivitätskoeffizienten, die bei höheren Temperaturen gemessen sind, auf tiefe Temperaturen extrapoliert; dann aber wird der Verlauf der freien Enthalpie eines Mols der Mischung bei vorgegebenen Temperaturen betrachtet, um die Zusammensetzung der koexistenten Phasen und deren Entmischungstemperatur zu ermitteln.

Über weitere Mischungslücken von Lösungen des Acetons mit Kohlenwasserstoffen sowie über die Berechnung dieser Mischungslücken wird noch berichtet.

Herrn Professor KL. SCHÄFER danken wir für wertvolle Hinweise. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie des Verbandes der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

Die Schwingungsspektren der chlorierten Acetonitrile

Von

WERNER ZEIL

Mit 4 Abbildungen im Text

Herrn Prof. Paul Günther zum 65. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 28. 11. 57)

Die Ultrarot- und RAMAN-Spektren des Mono-, Di- und Trichloracetonitrils wurden aufgenommen und zu sämtlichen Normalschwingungen der genannten Moleküle die entsprechenden Frequenzen zugeordnet. Der Übergang der einzelnen Frequenzen vom Acetonitril über das Mono- und Dichloracetonitril zum Trichloracetonitril wird diskutiert.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den C-C-Abstand in Nitrilen¹ wurden auch die Schwingungsspektren des Mono-, Di- und Trichloracetonitrils untersucht. Die Spektren aller drei Verbindungen waren zu Beginn dieser Arbeit noch nicht vollständig bekannt. Folgende Veröffentlichungen über die Schwingungsspektren der genannten Verbindungen liegen bisher vor:

CHENG² untersuchte die RAMAN-Spektren des Mono-, Di- und Trichloracetonitrils.

BARCHEWITZ und PARODI³ haben das Ultrarotspektrum des Dichloracetonitrils im Bereich von 550 bis 180 cm⁻¹ aufgenommen.

DAVIES und JENKIN⁴ haben das Ultrarotspektrum des Trichloracetonitrils im NaCl-Bereich vermessen. Da die verwandten Schichtdicken 0,1 bis 1 mm betrugen, erhielten sie sehr viele Ober- und Kombinationschwingungen, konnten aber andererseits die starken

¹ W. ZEIL und J. F. PFROMMER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 938.

² HUA-CHIH CHENG, Z. physik. Chem. Abt. B **26** (1934) 288.

³ P. BARCHEWITZ und M. PARODI, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **209** (1939) 30.

⁴ M. DAVIES und D. G. JENKIN, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2374.

Banden infolge ihrer starken Verbreiterung nicht genau vermessen bzw. zum Teil nicht auflösen.

Nach Abschluß der eigenen Untersuchungen erschien eine Veröffentlichung von WAIT und JANZ⁵ über die Schwingungsspektren des Trichloracetonitrils.

In der vorliegenden Arbeit wurden die RAMAN-Spektren sowie die Ultrarotspektren im NaCl - und KBr -Bereich des Mono-, Di- und Trichloracetonitrils aufgenommen.

Die RAMAN-Spektren wurden aufgenommen mit einem Universal-Spektrographen GH der Firma Steinheil in RAMAN-Ausstattung. Er wurde verwandt mit drei Prismen. Das Spektrum wurde aufgenommen mit Hilfe einer gekrümmten Kassette auf Ilford-HPS-Film. Die Spaltweite betrug bei allen Aufnahmen 0,1 mm. Bei allen Substanzen wurde sowohl mit den violetten wie mit den blauen Quecksilberlinien als Erregerlinien gearbeitet. Zur qualitativen Bestimmung des Depolarisationsgrades wurde das RAMAN-Rohr nach EDSALL und WILSON⁶ mit einer Polarisationsfolie umgeben, die einmal nur in Richtung der Achse des RAMAN-Rohres polarisiertes Licht hindurchließ, das andere Mal nur senkrecht zu dieser Achse. Bei Auftreten eines deutlich sichtbaren Intensitätsunterschiedes bei gleicher Belichtungszeit wurde die Linie als polarisiert bezeichnet. Eine genaue Bestimmung des Depolarisationsgrades durch Aufnahme von Eich- bzw. Schwärzungskurven war nicht möglich, da kein Stromstabilisierungsgerät für die RAMAN-Lampe zur Verfügung stand. Zur Erregung der RAMAN-Linien diente eine von der Firma Steinheil gelieferte RAMAN-Lampe, die mit einem hierfür hergestellten Netzgerät betrieben wurde. Die Ausfilterung der blauen bzw. violetten Erregerlinien geschah mittels der zur Lampe gelieferten Filter. Die Filme wurden mit Methol-Hydrochinon entwickelt (4 Minuten).

Darstellung der Chloracetonitrile

Die Nitrile wurden nach dem üblichen Verfahren dargestellt. Die entsprechenden Carbonsäuren wurden mit Äthanol verestert. Der Ester wurde unter Eiskühlung mit Ammoniak versetzt und in das entsprechende Säureamid übergeführt. Das abfiltrierte und getrocknete Säureamid wurde über P_2O_5 trocken destilliert. Die Ausbeuten waren

⁵ S. C. WAIT jr. und G. J. JANZ, J. chem. Physics **26** (1957) 1554. Die Ergebnisse dieser Autoren konnten in Tab. 1 nicht mehr berücksichtigt werden.

⁶ J. T. EDSALL und E. B. WILSON jr., J. chem. Physics **6** (1938) 124.

beim Di- und Trichloracetonitril befriedigend, beim Monochloracetonitril schlecht. Die Substanzen wurden zweimal destilliert und zeigten gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Siedepunkten.

Das Schwingungsspektrum des Trichloracetonitrils

Aus molekülphysikalischen Überlegungen folgt, daß das Trichloracetonitril der Symmetriegruppe C_{3v} angehört. Dies wurde durch die Aufnahme des Mikrowellenspektrums bestätigt⁷. Aus den Charakterentabellen für diese Symmetrieklasse folgt, daß das Trichloracetonitril insgesamt acht Schwingungsfrequenzen sowohl im Ultrarot- wie auch im RAMAN-Spektrum liefern muß, da das Molekül kein Symmetriezentrum besitzt. Unter diesen acht Schwingungen müssen die RAMAN-Linien der vier der Schwingungsklasse A zugehörenden Linien polarisiert und die vier Linien der entarteten Schwingungen teilweise polarisiert sein. Von diesen acht möglichen Frequenzen wurden von CHENG sieben gefunden. DAVIES und JENKIN haben auf Grund der Oberschwingungen die fehlende Frequenz mit 350 cm^{-1} angegeben. Die Werte von CHENG wurden von MECKE und KERKHOF⁸ zugeordnet.

Die in dieser Arbeit beobachteten Frequenzen sind zusammen mit den Werten von CHENG in Tab. 1 aufgeführt. In dieser, wie auch in den folgenden Tabellen bedeuten f , h , i , k die Erregerlinien in der Bezeichnung von KOHLRAUSCH⁹; aS bedeutet, daß die Linie auch als anti-STOKESSche Linie erhalten wurde.

Die nachstehende Abb. 1 zeigt das Ultrarot-Spektrum, mit verschiedenen Schichtdicken aufgenommen. Im Bereich von 700 bis 350 cm^{-1} wurde im Einstrahlverfahren gearbeitet.

In dieser Arbeit wurden im Ultrarot-Bereich und bei den RAMAN-Linien je eine Frequenz beobachtet, die bei CHENG nicht aufgeführt sind. Es handelt sich hierbei um eine mittelstarke Ultrarot-Bande bei 984 cm^{-1} , die von DAVIES und JENKIN ebenfalls beobachtet wurde. Diese Autoren geben als Bereich 968 bis 980 cm^{-1} an und ordnen sie einer Oberschwingung der Bande bei 487 cm^{-1} zu. Im RAMAN-Spektrum wurde bei 353 cm^{-1} eine Linie gefunden, die von CHENG nicht

⁷ loc. cit. 1.

⁸ R. MECKE und F. KERKHOF, in Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, I, 2/1 (1951).

⁹ K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin: Verlag Springer, 1931.

angegeben wird. Diese Linie bei 353 cm^{-1} wird als von der bisher fehlenden achten Schwingungsfrequenz herrührend gedeutet. Dieser Wert stimmt mit dem aus Oberschwingungen und Kombinations-schwingungen abgeleiteten Wert von 350 cm^{-1} ⁴ sehr gut überein.

Tabelle 1. Schwingungsspektren des Trichloracetonitrils

Ultrarot-Absorption		RAMAN-Linien			
diese Arbeit cm^{-1}	DAVIES u. JENKIN* cm^{-1}	diese Arbeit			CHENG cm^{-1}
		cm^{-1}	Erregerlinie	Polari- sations- verhalten	
		160	$k, h (aS), h$		163
		266	$k, i, h (aS), h$ $f (aS)$		265
		325	k, f		316
		353	k, f		
491		483	$k, h (aS), f$	p	485
784	750–814	793	k, i, h		792
984	968–980				
1029	1025–1035	1027	k, h		1026
2262	2250	2249	k, i, h	p	2250

* Die schwachen Banden, die DAVIES und JENKIN außerdem beobachtet haben und die Oberschwingungen bzw. Kombinationsschwingungen zuzuordnen sind, wurden nicht aufgeführt.

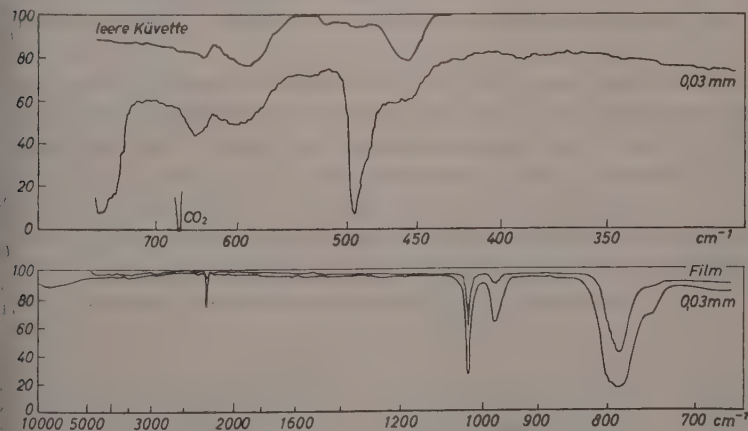


Abb. 1. UR-Spektrum des Trichloracetonitrils

Ein merklicher Polarisationsgrad wurde gefunden für die Frequenzen 483 cm^{-1} und 2249 cm^{-1} . MECKE und KERKHOF⁸ haben in ihrer Zuordnung die von CHENG beobachtete Frequenz 485 cm^{-1} , der die in dieser Arbeit beobachtete Frequenz 483 cm^{-1} entspricht, der symmetrischen Valenzschwingung der CCl_3 -Gruppe zugeordnet. Es ist dies eine der bisher niedrigsten beobachteten CCL -Valenzschwingungen. Der Unterschied zwischen der symmetrischen Valenzschwingung von 483 cm^{-1} und der asymmetrischen Valenzschwingung von 793 cm^{-1} ist bemerkenswert groß. Dies wird besonders deutlich bei einem Vergleich der Valenzschwingungen der CCl_3 -Gruppe in den Molekülen F_3CCCl_3 , NCCCl_3 (Abb. 4, S. 244). Da aber beim Bromdichlormethan die symmetrische Valenzschwingung bei $422,3\text{ cm}^{-1}$, das heißt noch tiefer liegt, erscheint die Zuordnung der Frequenz 483 cm^{-1} zur symmetrischen Valenzschwingung der CCl_3 -Gruppe plausibel. Weiterhin spricht auch das beobachtete Polarisationsverhalten für diese Zuordnung.

Die von DAVIES und JENKIN vorgenommene Zuordnung der von ihnen aus Kombinationsschwingungen abgeleiteten Frequenz von 350 cm^{-1} zu der Schaukelschwingung der CCl_3 -Gruppe läßt sich schlecht in das Gesamtbild der Schwingungsspektren der Chloracetonitrile einordnen (siehe Abb. 4a/b, S. 244). Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit die Frequenz 353 cm^{-1} der asymmetrischen CCl_3 -Deformationsschwingung und die Frequenz 266 cm^{-1} der CCl_3 -Schaukelschwingung zugeordnet*. Im übrigen wurde die Zuordnung von DAVIES und JENKIN bzw. von MECKE und KERKHOF beibehalten.

Tab. 2 gibt die Normalschwingungen des Trichloracetonitrils wieder.

Bei der Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu einzelnen charakteristischen Schwingungen ist selbstverständlich zu beachten, daß bei jedem Normalschwingungstyp im Prinzip alle Bindungen beansprucht werden. Die Bezeichnung bezieht sich immer auf die am stärksten beanspruchte Bindung bzw. den am stärksten beanspruchten Winkel zwischen zwei Valenzrichtungen. Insbesondere bei Deformationsschwingungen ist die Bezeichnung oft etwas willkürlich.

* Bei der Drucklegung dieser Arbeit gelangte uns eine Veröffentlichung von W. F. EDGELL und C. J. ULTEE [*J. chem. Physics* **27**, (1957) 543] zur Kenntnis. Die Autoren geben ebenfalls – im Gegensatz zu MECKE und KERKHOF – die hier gewählte Zuordnung der asymmetrischen CCl_3 -Deformationsschwingung und der CCl_3 -Schaukelschwingung an. Allerdings weicht die von ihnen vermessene CCl_3 -Deformationsschwingung, die auch von ihnen als äußerst schwach bezeichnet wird, um etwa 30 cm^{-1} von unserem Wert ab.

Tabelle 2. Die Normalschwingungen des Trichloracetonitrils

cm ⁻¹	Schwin- gungs- klasse	Zuordnung	
160	E	$C-C\equiv N$ -Deformationsschwingung	(Deformation)
266	E	CCl_3 -Schaukelschwingung	(Rocking)
325	A	CCl_3 -Deformationsschwingung, symmetrisch	(Deformation)
353	E	CCl_3 -Deformationsschwingung, asymmetrisch	(Deformation)
483	A	CCl_3 -Valenzschwingung, symmetrisch	(Stretching)
793	E	CCl_3 -Valenzschwingung, asymmetrisch	(Stretching)
1027	A	$C-C$ -Valenzschwingung	(Stretching)
2249	A	$C\equiv N$ -Valenzschwingung	(Stretching)

Das Schwingungsspektrum des Dichloracetonitrils

Das Dichloracetonitril gehört zur Symmetrieklasse C_{2v} . Durch Aufhebung der dreizähligen Symmetrie des Trichloracetonitrils infolge Ersatz eines Cl -Atoms durch ein H -Atom müssen die vier entarteten Normalschwingungen in vier symmetrische und vier asymmetrische Schwingungen aufspalten. Das heißt, es sind — da keine Entartung mehr vorliegt — $3N - 6 = 12$ sowohl RAMAN- als auch Ultrarot-aktive Schwingungen zu erwarten. Davon müssen acht polarisiert und vier depolarisiert sein. CHENG beobachtete 11 RAMAN-Linien. In dieser Arbeit wurden 8, den Grundschnwingungen zuzuordnende Ultrarot-Absorptionsbanden sowie 10 RAMAN-Linien beobachtet. Tab. 3 gibt das in dieser Arbeit beobachtete Ultrarot-Absorptionsspektrum im $NaCl$ - und KBr -Bereich wieder. Es ist gleichzeitig vermerkt, ob die beobachteten Banden einer Grundschnwingung oder Oberschnwingung bzw. Kombinationsschnwingung zugeordnet werden. Weiterhin sind die von BARCHEWITZ und PARODI³ vermessenen Absorptionsbanden im Bereich unterhalb 500 cm⁻¹ eingetragen. Unter der Spalte „RAMAN-Linien“ sind die in dieser Arbeit beobachteten Linien aufgeführt; außerdem wurden die Erregerlinien, von denen die betreffenden RAMAN-Linien herrühren, vermerkt. In den Fällen, wo die angewandte Methode einen deutlichen Polarisationsgrad erkennen ließ, wurde dies mit „ p “ angegeben. Die letzte Spalte der Tabelle enthält die von CHENG vermessenen RAMAN-Linien. Die Ultrarot-Absorptionsspektren bei zwei verschiedenen Schichten zeigt die nachstehende Abb. 2.

Die von CHENG beobachtete Linie 1066 cm^{-1} , die von ihm mit dem Intensitätsvermerk „Null“ versehen wurde, konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Die von BARCHEWITZ und PARODI beobachteten Banden 369 cm^{-1} , 324 cm^{-1} und 244 cm^{-1} lassen sich nur schwer

Tabelle 3. Schwingungsspektren des Dichloracetonitrils

Ultrarot-Absorption			RAMAN-Linien			
diese Arbeit cm^{-1}	BAR- CHEWITZ u. PA- RODI cm^{-1}	Zuordnung	diese Arbeit			CHENG cm^{-1}
			cm^{-1}	Erre- ger- Linie	Polaris- Verhal- ten	
	198	Grundschwingung	167	<i>f, h</i>		172
	222	Grundschwingung	233	<i>f, h</i>		229
	244	Grundschwingung	286	<i>k, h</i>	<i>p</i>	282
	324					
	369					
476,2 <i>s</i> *	444	Grundschwingung	477	<i>k, i</i>	<i>p</i>	477
496,3 <i>ss</i>		Grundschwingung				
664,5 <i>w</i>		496,3 + 167				
710 <i>m</i>		Grundschwingung	710	<i>k, i</i>	<i>p</i>	710
771 <i>s</i>		Grundschwingung	773	<i>k, i, f</i>		770
947 <i>w</i>		710 + 233				
		167 + 773				
961 <i>m</i>		Grundschwingung				
1000 <i>vw</i>		286 + 710				1066
		233 + 773				
1198 <i>w</i>		Grundschwingung	1200	<i>k, i</i>		1200
1266 <i>w</i>		Grundschwingung	1270	<i>k, f</i>		1258
1481 <i>vvw</i>		710 + 773				
1613 <i>vvw</i>						
1719 <i>vvw</i>		2982 - 1270				
1737 <i>vvw</i>		773 + 981				
2247 <i>vw</i>		Grundschwingung	2252	<i>k, i</i>	<i>p</i>	2253
2331 <i>vw</i>						
2500 <i>vw</i>		2982 - 477				
2976 <i>m</i>		Grundschwingung	2982	<i>k, i</i>	<i>p</i>	2988
3665 <i>vvw</i>		2982 + 710				
4149 <i>vw</i>		2982 + 1200				
4222 <i>vw</i>		2982 + 1270				

* Die Intensitätsbezeichnungen bedeuten:

ss = sehr stark *m* = mittel *vw* = sehr schwach
s = stark *w* = schwach *vvw* = extrem schwach

mit den Banden bzw. den RAMAN-Linien, die in dieser Arbeit bzw. früher von CHENG gefunden wurden, in Übereinstimmung bringen. Die Bande bei 222 cm^{-1} könnte der Bande bei 233 cm^{-1} zugeordnet werden, die Bande bei 444 cm^{-1} derjenigen bei 477 cm^{-1} .

Der Versuch einer Zuordnung des beobachteten Schwingungsspektrums wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben. Sie wird im

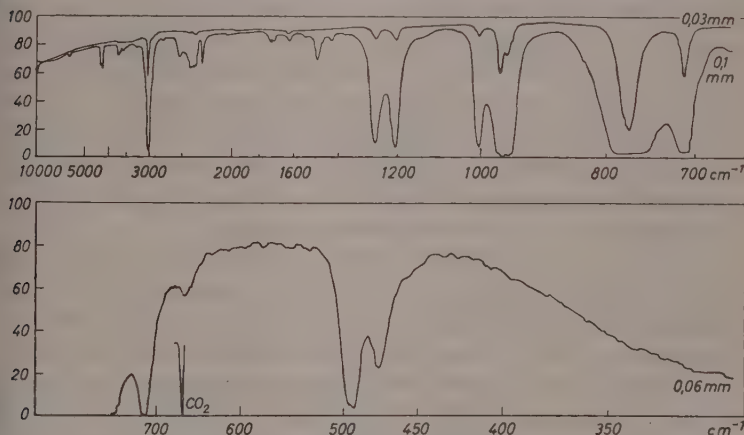


Abb. 2. UR-Spektrum des Dichloracetonitrils

folgenden durchgeführt. Bei der Zuordnung wurde von folgenden Überlegungen ausgegangen:

Zu erwarten ist eine $C-H$ -Valenzschwingung. Diese muß im Bereich von 3000 cm^{-1} liegen. Ihr wird die Linie bei 2982 cm^{-1} zugeschrieben*. Da die Schwingung symmetrisch zur Symmetrieebene verläuft, ist sie der Klasse A' zuzuordnen. Das beobachtete Polarisationsverhalten stimmt damit überein.

Da die $C\equiv N$ -Valenzschwingung erfahrungsgemäß eine bemerkenswerte Unabhängigkeit von der übrigen Atomgruppierung im Molekül hat, muß diese Frequenz bei 2250 cm^{-1} erwartet werden. Sie ist ebenfalls eine symmetrische Schwingung und gehört damit der Klasse A' an. Gefunden wurden 2252 cm^{-1} . Das Polarisationsverhalten deutet auf eine symmetrische Schwingung hin.

Weiterhin sind zwei $C-H$ -Deformationsschwingungen zu erwarten. Die eine dieser Schwingungen erfolgt in der Symmetrieebene, die andere

* Bei der Angabe der Wellenzahlen wird stets auf die RAMAN-Linien Bezug genommen, da diese das vollständigere Spektrum liefern.

außerhalb derselben. Erfahrungsgemäß liegen die *C-H*-Deformationsschwingungen bei etwa 1200 cm^{-1} . Gefunden wurden die beiden Frequenzen 1200 cm^{-1} und 1270 cm^{-1} . Welche von diesen beiden Schwingungen die symmetrische ist, kann ohne weiteres nicht entschieden werden, da kein meßbarer Unterschied im Polarisationsverhalten beobachtet werden konnte. Aus diesem Grunde wurde die Auswertung des Schwingungsspektrums des 1,1,1-Trifluor-2,2-Dichloräthans von NIELSEN, NIANG und SMYTH¹⁰ zum Vergleich herangezogen. Diese fanden für die höhere der beiden *C-H*-Deformationsschwingungen einen Depolarisationsgrad von 0,58 und schrieben sie der Klasse A' zu. In Analogie hierzu wird die Schwingung mit der Frequenz 1270 cm^{-1} der Klasse A' und damit der symmetrischen *C-H*-Deformationsschwingung zugeordnet. Die Schwingung der Frequenz 1200 cm^{-1} entspricht dann der asymmetrischen *C-H*-Deformationsschwingung.

Als weitere Schwingung ist die zwischen 900 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} liegende, zur Gruppe A' gehörende *C-C*-Valenzschwingung zu erwarten. Ihr wird die Ultrarot-Absorptionsbande bei 961 cm^{-1} zugeschrieben. Zwischen 500 cm^{-1} und 800 cm^{-1} sind die symmetrische und die asymmetrische Valenzschwingung der *CCl₂*-Gruppe zu erwarten. Auf Grund ihres Polarisationsverhaltens wird die Frequenz 710 cm^{-1} der Klasse A' und damit der symmetrischen *CCl₂*-Valenzschwingung zugeordnet, während die Schwingung 773 cm^{-1} der asymmetrischen *CCl₂*-Valenzschwingung zugeschrieben wird.

Zwischen 200 und 500 cm^{-1} sind folgende Schwingungen der *CCl₂*-Gruppe zu erwarten: Eine Deformationsschwingung, die aus der symmetrischen *CCl₃*-Deformationsschwingung hervorgeht und infolgedessen polarisiert sein muß, sowie je eine Torsions-, Schaukel- und Nickschwingung. Von diesen muß die Nickschwingung polarisiert sein. Die polarisierte Schwingung bei 477 cm^{-1} wird der *CCl₂*-Deformationsschwingung der Symmetrieklasse A' zugeordnet. Die ebenfalls polarisierte Linie bei 286 cm^{-1} wird der *CCl₂*-Nickschwingung zugeordnet. Die Linie bei 233 cm^{-1} entspricht dann der *CCl₂*-Schaukelschwingung und die Linie 496.3 cm^{-1} der *CCl₂*-Torsionsschwingung. Die verbleibende Linie bei 167 cm^{-1} entspricht der Deformationsschwingung der *C-C≡N*-Gruppe.

Damit sind alle 12 möglichen Schwingungen des Dichloracetonitrils im Ultrarot- bzw. RAMAN-Spektrum beobachtet und den entsprechen-

¹⁰ I. R. NIELSEN, C. J. NIANG und D. C. SMYTH, J. chem. Physics **21** (1953) 1060.

Linien bzw. Banden zugeordnet (Tab. 4). Die weiterhin im Ultrarot-Spektrum vermessenen Banden sind in der Tabelle der beobachteten Schwingungsspektren (Tab. 3) soweit als möglich zu Oberschwingungen bzw. Kombinationsschwingungen zugeordnet.

Tabelle 4. Die Normalschwingungen des Dichloracetonitrils

cm^{-1}	Schwingungs- klasse	Zuordnung	
167	A'	C—C \equiv N-Deformationsschwingung	(Deformation)
233	A''	C—Cl ₂ -Schaukelschwingung	(Rocking)
286	A'	C—Cl ₂ -Nickschwingung	(Wagging)
477	A'	C—Cl ₂ -Deformationsschwingung	(Deformation)
496	A''	C—Cl ₂ -Torsionsschwingung	(Twisting)
710	A'	C—Cl ₂ -Valenzschwingung, symmetrisch	(Stretching)
773	A''	C—Cl ₂ -Valenzschwingung, asymmetrisch	(Stretching)
961	A'	C—C -Valenzschwingung	(Stretching)
1200	A''	C—H -Knickschwingung	(Bending)
1270	A'	C—H -Knickschwingung	(Bending)
2252	A'	C \equiv N -Valenzschwingung	(Stretching)
2981	A'	C—H -Valenzschwingung	(Stretching)

Das Schwingungsspektrum des Monochloracetonitrils

Das Monochloracetonitril gehört zur Symmetrieklasse C_s . Sein Schwingungsspektrum muß abzuleiten sein aus dem Spektrum des Acetonitrils. Durch Ersatz eines H-Atoms im Acetonitril durch ein Cl-Atom wird die dreizählige Symmetrie des Acetonitrils aufgehoben und die vier entarteten Normalschwingungen des Acetonitrils müssen in je vier symmetrische und asymmetrische Schwingungen aufspalten. Es sind also — ebenso wie beim Dichloracetonitril — $3N-6 = 12$ RAMAN- bzw. Ultrarot-aktive Schwingungen zu erwarten.

CHENG beobachtete 14 RAMAN-Linien. Da lediglich 12 Linien möglich sind, muß in dem CHENGschen Präparat eventuell mit Verunreinigungen gerechnet werden oder aber er hat — was wenig wahrscheinlich ist — Oberschwingungen bzw. Kombinationsschwingungen beobachtet. In dieser Arbeit wurden beobachtet 12 RAMAN-Linien sowie 10 Ultrarot-Absorptionsbanden, die Grundschwingungen zugeordnet wurden (Tab. 5).

Die folgende Abbildung zeigt die Ultrarot-Spektren des Monochloracetonitrils, aufgenommen bei verschiedenen Schichtdicken.

Für die RAMAN-Linie bei 198 cm^{-1} konnte keine entsprechende Ultrarot-Absorptionsbande beobachtet werden, da die Vermessung des Spektrums in diesem Bereich nicht möglich war. Nicht beobachtet wurden die von CHENG mit der Stärke „Null“ angegebenen RAMAN-Linien 424 cm^{-1} und 683 cm^{-1} .

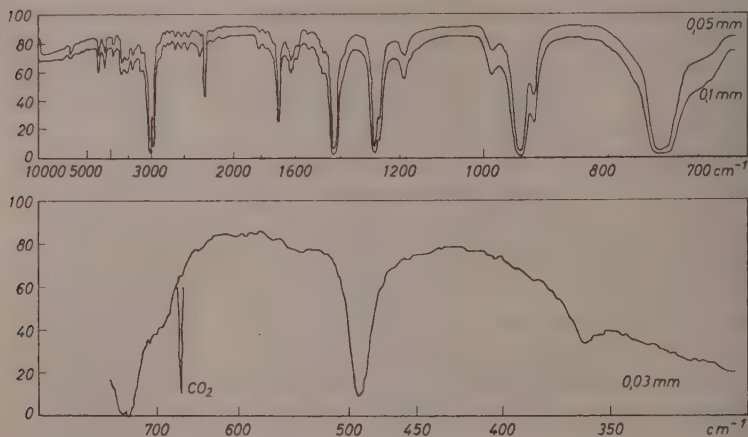


Abb. 3. UR-Spektrum des Monochloracetonitrils

Unseres Wissens wurde bisher keine Zuordnung der früher beobachteten Frequenzen zu den zu erwartenden Normalschwingungen durchgeführt. Im Bereich von 3000 cm^{-1} sind je eine symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe zu erwarten. Eine von diesen beiden muß polarisiert sein. In Übereinstimmung mit dem Spektrum des Acetonitrils¹¹ wurde die niedrigere der beiden in diesem Bereich gefundenen Frequenzen 3013 cm^{-1} und 2966 cm^{-1} als polarisiert beobachtet. Damit wird die Schwingung 3013 cm^{-1} der asymmetrischen CH_2 -Valenzschwingung (Schwingungsklasse A'') und die Schwingung 2966 cm^{-1} der symmetrischen CH_2 -Valenzschwingung (Schwingungsklasse A') zugeschrieben. Im Bereich von 2250 cm^{-1} ist die Valenzschwingung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe zu erwarten, die polarisiert sein muß; sie wurde bei 2253 cm^{-1} beobachtet. Das Polarisationsverhalten stimmt mit dem in der Schwingungsklasse A' zu erwartenden überein.

¹¹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II. Seite 333. New York: D. van Nostrand Co., Inc., 1954.

Tabelle 5. Schwingungsspektren des Monochloracetonitrils

Ultrarot-Absorption		RAMAN-Linien			
diese Arbeit cm ⁻¹	Zuordnung	diese Arbeit cm ⁻¹	Erreger- linie	Polaris. Vor- halten	CHENG cm ⁻¹
359	Grundschiwingung	198	<i>k, f, h, h</i> (<i>aS</i>)	<i>p</i>	206
	Grundschiwingung	347	<i>h</i>		351
					424
491	Grundschiwingung	496	<i>k, h</i>		499
					683
740,7 _{ss}	Grundschiwingung	739	<i>k, h</i>		742
909,1 _{sch}					
931,9 _{ss}	Grundschiwingung	925	<i>k, h</i>		932
983,3	2 · 491 cm ⁻¹				
	Grundschiwingung	1026	<i>k, i</i>		1025
1186 <i>m</i>	Grundschiwingung	1178	<i>k</i>	<i>p</i>	1188
1259 _{sch}	496 + 739 cm ⁻¹				
1277 _{ss}	Grundschiwingung	1273	<i>k</i>		1269
1418 _{ss}	Grundschiwingung	1420	<i>k, h</i>		1416
1587 <i>w</i>	347 + 496 + 739 cm ⁻¹				
1613 <i>w</i>	1420 + 198 cm ⁻¹				
1620 <i>w</i>	198 + 496 + 925 cm ⁻¹				
1639 <i>w</i>					
1680 <i>s</i>	925 + 739 cm ⁻¹				
	1178 + 496 cm ⁻¹				
1818 <i>vw</i>	3013 - 1178 cm ⁻¹				
2247 <i>s</i>	Grundschiwingung	2254	<i>k, i, h</i>	<i>p</i>	2258
2451 <i>vw</i>	1178 + 1273 cm ⁻¹				
2532 <i>vw</i>	2 · 1277 cm ⁻¹				
2611 <i>vw</i>	1178 + 1420 cm ⁻¹				
2660 <i>vvw</i>	1420 + 496 + 739 cm ⁻¹				
2759 <i>vvw</i>	2254 + 496 cm ⁻¹				
2857 _{sch}	2 · 1418 cm ⁻¹				
2976 _{ss}	Grundschiwingung	2966	<i>k, f</i>		2966
3021 _{ss}	Grundschiwingung	3013	<i>k, f, h</i>		3014
3180 <i>w</i>	2254 + 925 cm ⁻¹				
3390 <i>w</i>	3013 + 347 cm ⁻¹				
3509 <i>w</i>	3013 + 496 cm ⁻¹				
3641 <i>m</i>	2254 + 1420 cm ⁻¹				
3916 <i>vw</i>	2966 + 925 cm ⁻¹				
4211 <i>w</i>	3013 + 1178 cm ⁻¹				
4434 <i>w</i>	3013 + 1420 cm ⁻¹				

Intensitätsbezeichnungen wie in Tab. 3; *sch* = Schulter.

Bei 1440 cm^{-1} liegt die asymmetrische Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe beim Acetonitril. Eine aus ihr hervorgehende, zur Symmetrieklasse A'' gehörende Torsionsschwingung der CH_2 -Gruppe des Monochloracetonitrils ist in der Nähe der genannten Frequenz zu erwarten. Die Linie bei 1420 cm^{-1} wird der genannten Schwingung zugeordnet. Bis herab zu etwa 1000 cm^{-1} sind weitere Schwingungen der CH_2 -Gruppe zu erwarten, und zwar eine Deformationsschwingung der Klasse A' und je eine Schaukel- und eine Nickschwingung; letztere muß polarisiert sein. Da die reinen Deformationsschwingungen im allgemeinen etwas oberhalb 1200 cm^{-1} liegen, wird die Linie 1273 cm^{-1} dieser Schwingung zugeschrieben. Von den beiden zwischen 1000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} beobachteten Linien bzw. Banden wurde die Linie bei 1026 cm^{-1} der CH_2 -Nickschwingung und die bei 1178 cm^{-1} der CH_2 -Schaukelschwingung zugeschrieben. Diese Zuordnung wurde auf Grund des Diagramms durchgeführt, in dem die Schwingungsspektren des Acetonitrils mit denen des Mono-, Di- und Trichloracetonitrils zusammen aufgetragen sind (siehe folgende Abbildung). Außerdem wurde auch hier wieder die Arbeit über die Schwingungsspektren der chlor-substituierten 1,1,1-Trifluoräthane von NIELSEN, NIANG und SMYTH¹⁰ zum Vergleich herangezogen.

Die C - C -Valenzschwingung wurde bei 925 cm^{-1} beobachtet. Bei 739 cm^{-1} liegt die C - Cl -Valenzschwingung, bei 496 cm^{-1} die aus der symmetrischen Deformationsschwingung des Trichloracetonitrils und der Nickschwingung des Dichloracetonitrils hervorgehende symmetrische C - Cl -Knickschwingung. Die Linie bei 347 cm^{-1} wird dann der asymmetrischen C - Cl -Knickschwingung zugeschrieben. Die verbleibende Schwingung bei 198 cm^{-1} wird der Deformationsschwingung der $C-C\equiv N$ -Gruppe zugeordnet. Damit sind alle beobachteten Frequenzen Normalschwingungen des Moleküls zugeordnet (Tab. 6). Die nicht Normalschwingungen zugeordneten Ultrarotbanden werden Oberschwingungen bzw. Kombinationsschwingungen zugeschrieben. Soweit eine Zuordnung durchführbar war, wurde dies in der Tab. 5 (2. Spalte) vermerkt.

Zusammenfassende Diskussion der Schwingungsspektren der Chloracetonitrile.

Die nachstehende Abb. 4a zeigt die in dieser Arbeit vermessenen Spektren des Mono-, Di- und Trichloracetonitrils zusammen mit dem

Spektrum des Acetonitrils. Das Diagramm kann folgendermaßen diskutiert werden:

Aus der entarteten Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe des Acetonitrils entsteht die in der Frequenz leicht erhöhte asymmetrische Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe im Monochloracetonitril.

Tabelle 6. Die Normalschwingungen des Monochloracetonitrils

cm ⁻¹	Schwin- gungs- Klasse	Zuordnung	
198	A'	C — C \equiv N-Deformationsschwingung	(Deformation)
347	A''	C — Cl-Knickschwingung	(Bending)
496	A'	C — Cl-Knickschwingung	(Bending)
739	A'	C — Cl-Valenzschwingung	(Stretching)
925	A'	C — C-Valenzschwingung	(Stretching)
1026	A'	CH ₂ -Nickschwingung	(Wagging)
1178	A''	CH ₂ -Schaukelschwingung	(Rocking)
1273	A'	CH ₂ -Deformationsschwingung	(Deformation)
1420	A''	CH ₂ -Torsionsschwingung	(Twisting)
2254	A'	C \equiv N-Valenzschwingung	(Stretching)
2966	A'	CH ₂ -Valenzschwingung, symmetrisch	(Stretching)
3013	A''	CH ₂ -Valenzschwingung, asymmetrisch	(Stretching)

Aus der symmetrischen CH-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe des Acetonitrils entsteht die ebenfalls in der Frequenz erhöhte symmetrische Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe im Monochloracetonitril. Im Dichloracetonitril kann nur noch eine CH-Valenzschwingung auftreten. Die beobachtete Linie liegt erwartungsgemäß etwa in der Mitte zwischen den Frequenzen der beiden CH-Valenzschwingungen des Monochloracetonitrils.

Die Frequenz der C \equiv N-Valenzschwingung ist weitgehend unabhängig von den Substituenten am C-Atom.

Aus den asymmetrischen, entarteten CH₃-Deformationsschwingungen müssen durch Aufhebung der Entartung eine symmetrische CH₂-Deformationsschwingung und eine asymmetrische CH₂-Torsionsschwingung beim Monochloracetonitril entstehen. Diese Aufspaltung wird beobachtet und geht aus dem Diagramm hervor.

Aus der symmetrischen CH₂-Deformationsschwingung beim Monochloracetonitril entsteht eine symmetrische CH-Knickschwingung der

Klasse A' beim Dichloracetonitril. Die symmetrische Deformations-schwingung der CH_3 -Gruppe geht über in eine symmetrische Nick-schwingung der CH_2 -Gruppe beim Monochloracetonitril.

Die CH_3 -Schaukelschwingung des Acetonitrils geht unter Frequenz-erhöhung über in eine CH_2 -Schaukelschwingung des Monochloraceto-nitrils; aus dieser entsteht eine der Klasse A'' angehörende CH -Knick-schwingung beim Dichloracetonitril.

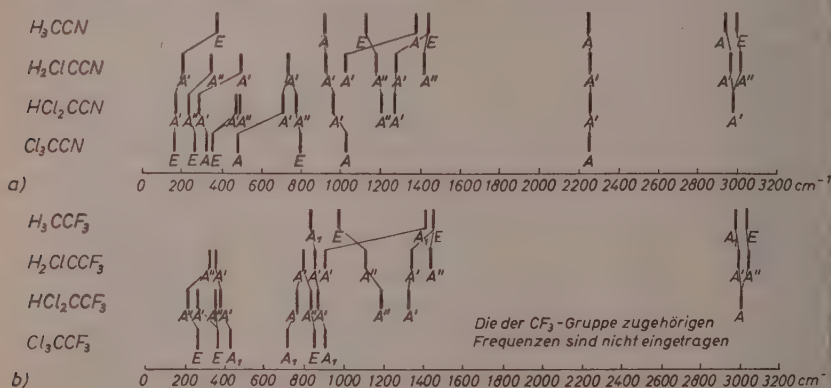


Abb. 4

Die $C - C$ -Valenzschwingungen nehmen in ihrer Frequenz mit zunehmender Chlorsubstitution um insgesamt etwa 120 cm^{-1} zu.

Bei den CCl -Valenzschwingungen haben wir einen analogen Gang wie bei den CH -Valenzschwingungen zu erwarten. Die asymmetrische CCl_3 -Valenzschwingung des Trichloracetonitrils geht unter stetiger Frequenzerniedrigung über in die asymmetrische CCl_2 -Valenzschwin-gung des Monochloracetonitrils. Die symmetrische CCl_3 -Valenzschwin-gung liegt beim Trichloracetonitril bemerkenswert tief (vergl. das ent-sprechende Spektrum des $F_3C - CCl_3$, Abb. 4b). Sie geht unter Erhöhung der Frequenz von über 200 cm^{-1} (das sind 40%) in die symmetrische CCl_2 -Valenzschwingung des Dichloracetonitrils über. Sie vereinigt sich dann mit den asymmetrischen Schwingungen in der CCl -Valenz-schwingung des Monochloracetonitrils, die erwartungsgemäß ungefähr in der Mitte zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen CCl_2 -Valenzschwingung des Dichloracetonitrils liegt.

Aus der CCl_3 -Schaukelschwingung beim Trichloracetonitril (266 cm^{-1}) entsteht die in der Frequenz niedrigere CCl_2 -Schaukelschwin-gung beim Dichloracetonitril (233 cm^{-1}). Aus dieser entsteht beim

Monochloracetonitril die asymmetrische Knickschwingung der Klasse A'' bei 347 cm^{-1} .

Die symmetrische CCl_3 -Deformationsschwingung (325 cm^{-1}) des Trichloracetonitrils geht über in die symmetrische CCl_2 -Nickschwingung beim Dichloracetonitril (286 cm^{-1}) unter Erniedrigung der Frequenz um etwa 40 cm^{-1} . Die entartete CCl_3 -Deformationsschwingung (353 cm^{-1}) des Trichloracetonitrils muß beim Dichloracetonitril in eine symmetrische und eine asymmetrische Deformationsschwingung der CCl_2 -Gruppe aufspalten. Es entsteht daraus die symmetrische CCl_2 -Deformationsschwingung bei 477 cm^{-1} sowie die asymmetrische Torsionsschwingung der CCl_2 -Gruppe bei 496 cm^{-1} . Aus der symmetrischen CCl_2 -Deformationsschwingung bei 477 cm^{-1} entsteht unter Frequenzerhöhung die symmetrische CCL -Knickschwingung beim Monochloracetonitril (496 cm^{-1}).

Abb. 4b zeigt ein analoges Diagramm, in dem die unserem Problem entsprechenden Normalschwingungen der Verbindungen CF_3CCl_3 , CF_3CCl_2H , CF_3CClH_2 und CF_3CH_3 ¹⁰ aufgetragen sind. Der Verlauf der Frequenzen in den jeweiligen Schwingungsklassen entspricht im wesentlichen dem in dieser Arbeit beobachteten. Lediglich bei den CCL -Deformationsschwingungen treten Abweichungen auf, was jedoch infolge der Kopplungsmöglichkeiten mit der CF_3 -Gruppe nicht verwunderlich ist.

Herrn Professor Dr. phil. P. GÜNTHER, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, danke ich für seine großzügige Förderung und die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Herrn Professor Dr. R. CRIGEE danke ich für die Genehmigung zur Durchführung der Ultrarot-Aufnahmen im $NaCl$ -Bereich in seinem Institut. Desgleichen danke ich dem Direktor des Werkstoffhauptlaboratoriums der Siemens & Halske A. G., Herrn Professor Dr. H. FISCHER, für die Genehmigung, daß die Aufnahmen im KBr -Bereich mit dem dortigen Gerät durchgeführt werden konnten.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Über das photochemische Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkaliorganischen Additionsverbindungen

I. Absorptionsspektren

Von

R. SUHRMANN und R. MATEJEC¹

Herrn Prof. Paul Günther zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 17. 1. 58)

Unter hochvakuum-technischen Bedingungen wirken auf reine Kalium- bzw. Cäsiumoberflächen Lösungen von Naphthalin, dessen 1- und 2-Methyl-derivaten, Anthracen und Phenanthren ein. Die Absorptionsspektren der entstehenden Mono- und Di-Alkalimetall-Additionsverbindungen werden ermittelt.

Einleitung

Olefinische und aromatische Stoffe vermögen Alkalimetallatome additiv zu binden, wobei das Valenzelektron des Alkaliatoms in dem mesomeren Resonanzsystem der organischen Molekel aufgeht und dort das tiefste noch freie Elektronenniveau besetzt². Solche Additionsverbindungen sind als Zwischenstufen bei den durch Alkalimetalle katalysierten Hydrierungsreaktionen angenommen worden^{2a}. Sie sind schon oft unter atmosphärischen Bedingungen präparativ hergestellt und untersucht worden, wobei man eine Abhängigkeit der Additions-

¹ Vgl. auch die Dissertation von R. MATEJEC, Braunschweig 1955.

² E. HÜCKEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **43** (1937) 752 u. 827

^{2a} R. WILLSTÄTTER, F. SEITZ u. E. BUMM, Ber. **61** (1928) 871; vgl. hierzu jedoch W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen d. org. Chemie 1. Bd. 8. Aufl. S. 594ff., Leipzig 1956.

geschwindigkeit vom verwendeten Lösungsmittel beobachtete³⁻¹¹. Für die alkali-organische Bindung nahm man stabilisierende Solvationerscheinungen an⁷.

Die Frage, wieweit die Metall-Kohlenstoff-Bindung bei den Alkali-Additionsverbindungen als polar bzw. kovalent angesehen werden kann, ist noch umstritten. Für einen überwiegend homöopolaren Bindungscharakter spricht die Tatsache, daß sich Additionsprodukte dieser Art durch Schütteln mit metallischem Quecksilber unter Amalgambildung wieder in das Alkalimetall und die unveränderte organische Komponente zerlegen lassen¹². Andererseits wird von SCOTT, WALKER und HANSLEY angegeben⁷, daß Lösungen von *Na*-Naphthalin in 1,2-Dimethoxyäthan eine verhältnismäßig große elektrische Leitfähigkeit aufweisen würden. PAUL, LIPKIN und WEISSMAN¹¹ erhielten mit *Na*-Anthracen, gelöst in Tetrahydrofuran, mit Hochfrequenz von 500 Wechseln pro sec die überraschend hohe Leitfähigkeit von $2,6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Um weiteres Material zur Deutung des Bindungscharakters zu erhalten, werden in zwei aufeinander folgenden Arbeiten Additionsverbindungen von Kalium bzw. Cäsium mit Naphthalin, dessen 1- und 2-Methylderivate, Anthracen und Phenanthren untersucht. Als Lösungsmittel der zu addierenden organischen Substanz dienen

³ W. SCHLENK u. E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **463** (1929) 1; **479** (1939) 42 u. 79; W. SCHLENK u. A. THAL, Ber. **46** (1913) 2840; W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL u. A. THAL, Ber. **47** (1914) 473; W. SCHLENK, Ber. **47** (1914) 1672.

⁴ K. ZIEGLER u. K. BÄHR, Ber. **61** (1928) 256.

⁵ G. SCHROETER, H. MÜLLER u. J. Y. S. HUANG, Ber. **62** (1929) 645.

⁶ C. B. WOOSTER und N. W. MITCHELL, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 688; C. B. WOOSTER und F. B. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 179; C. B. WOOSTER und J. V. RYAN, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1133; C. B. WOOSTER und K. L. GODFREY, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 596.

⁷ N. D. SCOTT, J. F. WALKER und V. L. HANSLEY, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 2442.

⁸ W. HÜCKEL und H. BRETSCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **540** (1939) 157.

⁹ G. W. WATT, Chem. Reviews **46** (1950) 317.

¹⁰ W. A. HOLMES-WALKER und A. R. UBBELOHDE, J. chem. Soc. [London] **1954**, 720.

¹¹ Nach der Dissertation von R. MATEJEC erschien eine Arbeit von D. E. PAUL, D. LIPKIN und S. I. WEISSMAN über die Reaktion von Natriummetall mit aromatischen Kohlenwasserstoffen [J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 116], in der hochvakuum-technische Methoden angewendet wurden.

¹² W. SCHLENK, Ausführliches Lehrbuch der organ. Chemie, Teil 2, Wien (1939).

Dioxan, Diäthyläther, Cyklohexan und Benzol. In der ersten Arbeit werden die präparativen Methoden und die Absorptionsspektren mitgeteilt, in der zweiten die bei Belichtung gefundenen Leitfähigkeitsänderungen und die Deutung der Ergebnisse.

A. Darstellung der Verbindungen

1. Ausgangsstoffe und Lösungsmittel

Wegen der Empfindlichkeit der untersuchten Additionsverbindungen gegen Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxyd wurden sämtliche präparativen Arbeiten und Untersuchungen unter hochvakuum-technischen Bedingungen durchgeführt ohne Hähne und Schiffe, unter

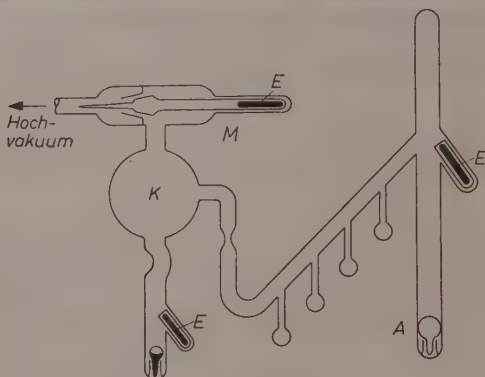


Abb. 1. Vorrichtung zum Entgasen und Umfüllen

Ausfrieren von Quecksilberdampf mit flüssiger Luft und gründlichem Ausheizen aller Apparateile am Pumpensystem.

Die Alkalimetalle wurden im Hochvakuum mehrfach destilliert; Cäsium vorher aus $Cs_2Cr_2O_7$ und Zirkon durch Hochfrequenz-Heizung gewonnen. Naphthalin und seine beiden Methylderivate, Phenanthren und Anthracen wurden nach JEANES und ADAMS¹³ im Vakuum gereinigt und fraktioniert destilliert.

Nach zweimaligem Umkristallisieren der vorgereinigten Kohlenwasserstoffe aus Äthanol wurden sie im Vakuum abgefüllt und im Hochvakuum zur Entgasung unter Verwendung eines Kaliumfilms *K* (Abb. 1) von *A* aus umsublimiert. Die Eisenkerne *E* zum magnetischen

¹³ A. JEANES und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 2608.

Zertrümmern der Ampullen und zum Betätigen des Verschlusses M sind in Glas eingeschmolzen. Beim Lösen (unter Vakuum) der Substanzen in den hochgereinigten Lösungsmitteln blieb deren sehr geringe elektrische Leitfähigkeit unverändert.

Die nach PESTEMER¹⁴ vorgereinigten Lösungsmittel wurden in einer durch Trockenmittel von der Atmosphäre abgetrennten Schliffapparatur über Natrium in eine große Ampulle destilliert, die im Wasserstrahlvakuum mit zwischengeschalteten Trockentürmen abgeschmolzen wurde. Darauf schmolz man die Ampulle in ein Destilliergefäß ein (A_1 in Abb. 2), in dem nach dem Evakuieren und Ausheizen an der Hochvakuumapparatur bei $p < 10^{-6}$ Torr die Reinkaliumampulle A magnetisch aufgeschlagen und das Kalium in die Kugel K zu einem dünnen Film destilliert wurde. Dann schmolz man unter Klebvakuum bei P ab, schlug A_1 magnetisch auf und destillierte das Lösungsmittel langsam unter eigenem Dampfdruck über den Kaliumfilm bei einer Temperaturdifferenz von 10 bis 20 °C in die Ampullen A_2 , die etwa halb gefüllt abgeschmolzen wurden. Ihren Inhalt verteilte man in gleicher Weise in einer zweiten Destillation auf kleinere Ampullen A_2 . Bei der ersten Destillation wurde der Kaliumfilm noch kaum merklich angegriffen, bei der zweiten blieb er spiegelblank. Es empfiehlt sich, die Ampullen A_2 mit dem zuerst übergegangenen Lösungsmittel zu spülen, dann dieses Lösungsmittel durch Kippen der Destilliervorrichtung nach A_1 zurückzugießen und erst dann mit der Hauptdestillation zu beginnen.

Die spez. elektrische Leitfähigkeit¹⁵ des so gereinigten Dioxans betrug bei den einzelnen Ampullen 0,1 bis $0,6 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Literatur¹⁶: $0,5 \cdot 10^{-14}$); die des Diäthyläthers 1,2 bis $1,6 \cdot 10^{-14}$ (Literatur¹⁶: 10^{-11}); die des Cyklohexans und des Benzols lag unter der Meßgrenze von 10^{-16} . Die drei erstgenannten Lösungsmittel zeigten keine Lichtabsorption bis unter 230 m μ .

2. Verbindungen

Die oberhalb von P_1 an der Hochvakuumapparatur angeschmolzene Vorrichtung (Abb. 3) diente zur Darstellung der Additions-Verbindungen. Zuerst wurde die Kaliumampulle A_1 aufgeschlagen und das Metall unter Klebvakuum als dünner Film in K aufgedampft. Darauf

¹⁴ M. PESTEMER, Z. angew. Chem. **63** (1951) 5, 118.

¹⁵ Die Meßmethode wird in der zweiten Mitteilung beschrieben.

¹⁶ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Egb. III, S. 2079.

schmolz man die ganze Vorrichtung bei P_1 unter Klebvakuum ab, schlug die Lösungsmittelampulle A_2 auf und destillierte das Lösungsmittel in gleicher Weise wie oben in den linken Teil der Reaktionsvorrichtung. Anschließend wurde K bei P_2 abgeschmolzen und entfernt.

In der Leitfähigkeits- und Lichtabsorptions-Meßküvette M wurde nun die elektrische Leitfähigkeit des Lösungsmittels gemessen, dann die den aromatischen Kohlenwasserstoff enthaltende Ampulle A_3 zertrümmert und dieser gelöst. Hierauf spülte man die Lösung nach M und überprüfte die elektrische Leitfähigkeit der Lösung. Nach dem

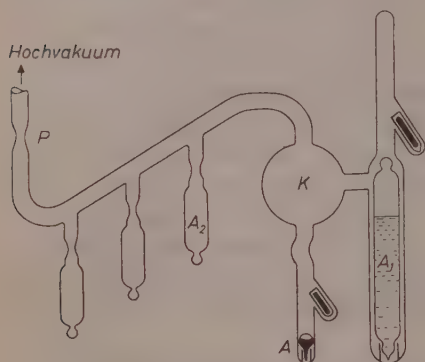


Abb. 2

Vorrichtung zum Destillieren der
Lösungsmittel

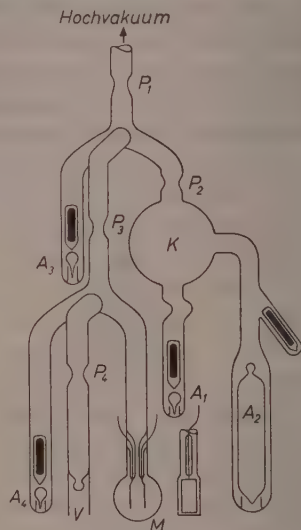


Abb. 3

Vorrichtung zur Darstellung
der Additionsverbindungen

Abschmelzen bei P_3 wurde die Lösung gut durchgemischt und in M das Absorptionsspektrum des aromatischen Kohlenwasserstoffs in Lösung vermessen. Die Absorptionsstärke diente zur Konzentrationsermittlung.

Die Additionsreaktion wurde eingeleitet, indem man die Alkalimetall- (K oder Cs)-Ampulle A_4 zertrümmerte und die Lösung bei Zimmertemperatur über das Alkalimetall brachte. Durch Abgießen der Lösung vom Alkalimetall in die Meßküvette M konnte man die Reaktion jederzeit unterbrechen.

War für eine schwerer verlaufende Reaktion eine größere Alkalimetalloberfläche erforderlich, so wurde A_4 bereits vor dem Abschmelzen

bei P_1 gleichzeitig mit A_1 zertrümmert und das Alkalimetall aus A_4 gegen die umgebende Glasinnenfläche zu einem dünnen Film aufgedampft. Es mußte dann dafür gesorgt werden, daß die Lösung des aromatischen Kohlenwasserstoffs nicht vorzeitig mit dem Alkalimetall in Berührung kam.

Über die Abschmelzstelle P_4 war stets in der aus Abb. 3 ersichtlichen Weise an das Reaktionsgefäß ein Zertrümmerungsventil V angeschmolzen. Es ermöglichte, die Lösung jederzeit an andere hoch-evakuierte Systeme anzuschließen, durch V definierte Mengen hochgereinigten Lösungsmittels zum Verdünnen der Lösung unter Hochvakuum einzuführen oder aber das Lösungsmittel von der Additionsverbindung in das oberhalb V befindliche Rohr — nach mehrfachem Zurückspülen — sauber abzudestillieren, bei P_4 abzuschmelzen und das zurückgewonnene Lösungsmittel anderen Verwendungszwecken zuzuführen.

Alle im folgenden beschriebenen Additionsverbindungen wurden nach dieser Methode mindestens zweimal hergestellt und lieferten gut reproduzierbare Meßergebnisse.

3. Stöchiometrische Analyse der Additionsverbindungen

Die Analysen wurden unter Beachtung der in A beschriebenen Maßnahmen in folgender Weise durchgeführt. Nach dem Lösen von etwa 100 mgr Kohlenwasserstoff in etwa 300 cm³ Dioxan unter Hochvakuumbedingungen, schmolz man eine Probe in einer Quarzküvette ab und maß das Absorptionsspektrum. Aus diesem und aus der am Ende des Versuchs bestimmten Lösungsmittelmenge ergab sich die Konzentration des gelösten Kohlenwasserstoffs.

Nun wurde der letztere durch Zertrümmern einer Ampulle mit überschüssigem Alkalimetall zur Reaktion gebracht. Nach einigen Wochen war der Umsatz bis zum Endprodukt quantitativ. Darauf filtrierte man die Lösung durch eine eingeschmolzene Fritte, um Kaliumfitter zurückzuhalten. Durch Zurückdestillieren von Lösungsmittel wurde am Kaliummetall haftende Additionsverbindung abgelöst und nach Vereinigung der Lösungen in einem Sammelgefäß der Kaliumüberschuß abgeschmolzen.

Hierauf dunstete man das Dioxan von der reinen Lösung des Endproduktes ab in eine Ampulle, die abgeschmolzen wurde. Die im Gefäß zurückbleibende feste Additionsverbindung verseifte man nach dem Aufschneiden des Glasgefäßes mit Wasser und bestimmte den Alkaligehalt acidimetrisch.

B. Messung der Lichtabsorption

Die Meßküvette *M* in Abb. 3 bestand aus Quarz und besaß plane aufgeschmolzene Fenster von 2 cm Durchmesser; Schichtdicke 1 cm. Das Ansatzrohr war mit einem Übergangsstück an das Reaktionsgefäß aus Jenaer Glas angeschmolzen. In der Küvette befanden sich senkrecht zu den Quarzfenstern zwei parallele mit Platinmohr überzogene Platinelektroden, deren Zuleitungen eingeschmolzen waren.

Als Lichtquelle diente eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 250 von Osram¹⁷. Das selbst zusammengestellte Spektralphotometer enthielt einen Quarz-Einfachmonochromator der Firma Dr. C. Leiss und eine Photozelle. Die Photoströme wurden mit einem Einfadenelektrometer gemessen. Die Extinktion der Lösung der Konzentration *c* wurde mit der des Lösungsmittels verglichen. In den Abbildungen bedeutet ϵ den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten.

C. Die Additionsreaktion

Alle hier untersuchten Substanzen addieren das Alkalimetall bei Zimmertemperatur, und zwar bildet sich an der Alkalimetalloberfläche durch Herandiffundieren der im Lösungsmittel gelösten Substanz (z. B. Naphthalin) primär die Mono-Verbindung, die mit überschüssigem Alkalimetall irreversibel zur Di-Alkali-Additionsverbindung weiterreagiert. Es ist allerdings kaum möglich, die Mono-Verbindung ohne geringe Menge der Di-Verbindung zu erhalten, da die Bildung der Di-Verbindung einsetzt, sobald Molekeln der Mono-Verbindung mit freier Oberfläche des Alkalimetalls in Berührung kommen können. Ebenso kann die vom Alkalimetall abgegossene Di-Verbindung noch geringe Mengen Mono-Verbindung enthalten, wenn die Lösung noch nicht vollständig durchreagiert hatte.

Eine Disproportionierung der abgegossenen Mono-Verbindung in die Di-Verbindung und aromatischen Kohlenwasserstoff trat nicht ein, da offenbar das Mono-Produkt das vom Alkaliatom übergegangene Elektron so fest bindet, daß selbst bei ionogener Abtrennung und Anlagerung des Alkaliions an eine andere monoaddierte Molekel, ein gleichzeitiger Elektronenübergang in der Lösung von Molekel zu Molekel nicht stattfinden kann. Die Mono-Verbindung ist daher nach dem Abgießen vom Alkalimetall unbegrenzt haltbar.

¹⁷ Für die freundliche Überlassung dieser Lampe, die sich vorzüglich bewährte, danken wir der Firma Osram, insbesondere Herrn Prof. W. MEYER vielmals.

Auch die Reaktion



findet nicht statt, denn das Absorptionsspektrum der Di-Verbindung bleibt auch bei überschüssigem Kohlenwasserstoff über Monate hin unverändert.

Die Bildung von Doppelmolekeln der Mono-Verbindung infolge des einzelnen zusätzlichen Elektrons ist nicht anzunehmen, da sonst die C—C Elektronenpaarbindung zwischen den beiden Molekeln bereits bei Zimmertemperatur am Alkalimetall aufgespalten werden müßte, damit die Weiterreaktion zum Di-Produkt erfolgen kann. Dagegen ist ein Zusammenschluß zu mehr oder weniger festen Assoziaten zwischen Molekeln der Mono-Verbindung nicht ausgeschlossen.

Geschwindigkeitsbestimmend für die Additionsreaktion in Lösung sind vor allem die Größe der freien Metalloberfläche und Diffusionsvorgänge. Saubere Oberflächen überziehen sich sofort und gleichmäßig mit einer Schicht des Mono-Produktes. Bei großer Oberfläche und guter Durchmischung der Lösung ist jedoch eine deutliche Zunahme des Reaktionsvermögens vom Na zum K zum Cs zu erkennen, was außer in der Zunahme der Polarisierbarkeit der Atome in der Abnahme der Verdampfungswärme in dieser Reihenfolge begründet ist, denn schon durch Erwärmen auf 60°C kann die Addition von K und Cs an Naphthalin so beschleunigt werden, daß das Mono-Produkt nur noch gerade oder gar nicht als sehr kurzlebig an der Färbung der Lösung zu erkennen ist.

Das Durchreagieren der Kalium- und Cäsium-Naphthalin-Mono-Verbindung zur Di-Verbindung erfolgt in Dioxan wesentlich schneller als in Diäthyläther. Bei der Cäsiumverbindung wiederum schneller als bei der des Kaliums.

Stabilisierende Solvationserscheinungen sind jedoch für das Zustandekommen der Additionsbindung nicht notwendig, denn man kann die Addition z. B. von K an Naphthalin, Anthracen und weiteren aromatischen Kohlenwasserstoffen auch ohne Lösungsmittel im Hochvakuum bei Zimmertemperatur beobachten^{18, 19, 20}. Außerdem trat auch in Cyclohexan und in Benzol als Lösungsmittel der aromatischen

¹⁸ R. SUHRMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **53** (1949) 199.

¹⁹ B. ZÖFELT, Dissertation Braunschweig (1952).

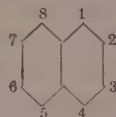
²⁰ G. KRESSIN, Dissertation Breslau (1943).

Verbindung die Addition von *K* und *Cs* an Naphthalin, Phenanthren und Anthracen an den Metalloberflächen über die Mono- zur Di-Verbindung ein. Die Additionsverbindungen waren jedoch in diesen Lösungsmitteln unlöslich, da diese keine Solvate mit den ersteren zu bilden vermögen.

D. Die Additionsprodukte und ihre Absorptionsspektren

Die im folgenden wiedergegebenen Spektren wurden durchweg in 1,4-Dioxan gemessen.

1. Kalium-Naphthalin



Sogleich bei Additionsbeginn überzog sich die Kaliumoberfläche mit einer schwarzgrünen Schicht, 15 Minuten danach begann sich auch die Dioxanlösung gelbgrün zu färben. Aus konzentrierten Lösungen schied sich beim Abdampfen des Lösungsmittels 1-*K*-Naphthalin in schwarzgrünen Nadeln ab. 5 Stunden nach Additionsbeginn hatte sich die über überschüssigem Kalium befindliche Lösung über schmutziggelblich nach weinrot verfärbt unter Bildung von 1,4-Di-*K*-Naphthalin, das im festen Zustand schwarzbraune Färbung zeigt.

Abb. 4 zeigt die Absorptionsspektren des Mono-*K*-Naphthalins, des Di-*K*-Naphthalins und des reinen Naphthalins, gelöst in Dioxan.

Lage der Banden:

I 1- <i>K</i> -Naphthalin	4,0	3,8	3,53	3,23	3,12	$2,77 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
	250	260	283	310	321	361 m μ
II 1,4-Di- <i>K</i> -Naphthalin	3,95	3,71				$2,30 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
	253	270				435 m μ
III Naphthalin	3,90	3,70	3,53	3,22		$\cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
	257	271	283	311		m μ

Die kurzwellige Bandengruppe oberhalb $3,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ sowie die Bande bei $3,23 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ des 1-*K*-Naphthalin entsprechen der Absorption des Naphthalins. Die Anregungswahrscheinlichkeit dieser Übergänge ist jedoch durch das neu hinzugekommene Elektron des *K*-Atoms im 1-*K*-Naphthalin auf das 5- bis 10-fache angewachsen.

Durch die Aufnahme des zweiten *K*-Atoms im 1,4-Di-*K*-Naphthalin verschwinden die Einzelbanden bei 3,53, 3,23, 3,12 und $2,77 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$

und es bleibt lediglich im UV eine breite Bande mit den Maxima $3,71$ und $3,95 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, die mit denen des Naphthalins etwa übereinstimmen, jedoch die dreifache Anregungswahrscheinlichkeit besitzen. Im Sichtbaren tritt eine breite, kräftige Bande ohne Struktur bei $2,30 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ auf.

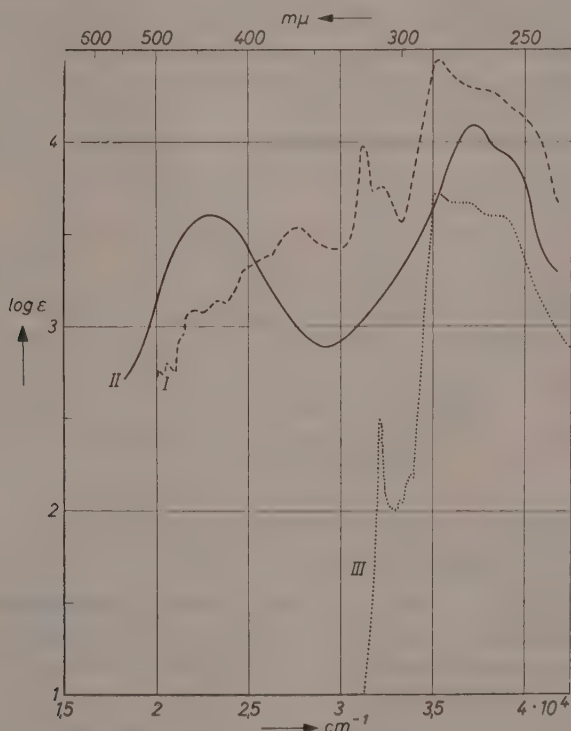


Abb. 4. Absorptionsspektren von 1-*K*-Naphthalin (I), 1,4-Di-*K*-Naphthalin (II) und Naphthalin (III); Lösungsmittel Dioxan

2. Cäsium-Naphthalin

Da 1-*Cs*-Naphthalin sehr schnell das zweite *Cs*-Atom addiert, konnte nur das Spektrum der Di-Verbindung vermessen werden (Abb. 5).

Lage der Banden:

1,4-Di- <i>Cs</i> -Naphthalin	3,93	3,70	$2,30 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
	255	271	435 $m\mu$

Die Bandenlage stimmt mit derjenigen der *K*-Verbindung überein, lediglich die Intensität der im Sichtbaren gelegenen Bande ist bei der *Cs*-Verbindung geringer. 1,4-Di-*Cs*-Naphthalin ist im festen Zustand etwas heller gefärbt als 1,4-Di-*K*-Naphthalin.

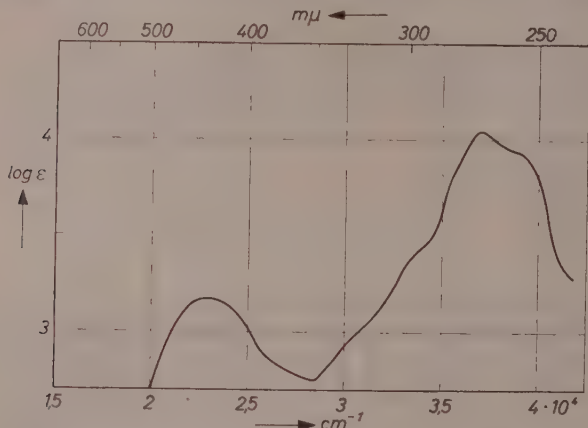


Abb. 5. Absorptionsspektren von 1,4-Di-*Cs*-Naphthalin;
Lösungsmittel Dioxan

3. Kalium-1-Methyl-Naphthalin und Kalium-2-Methyl-Naphthalin

Nach W. HÜCKEL⁸ wird das erste Alkaliatom am Naphthalin in 1-Stellung gebunden wegen der besonders großen Elektronendichte an dieser Stelle; das zweite Atom in 4-Stellung. Beim 1-Methyl-Naphthalin könnte die Addition in 5,8-, 2,4- oder auch 3,4-Stellung vor sich gehen. Beim 2-Methyl-Naphthalin jedoch dürfte die Addition in 1,4-Stellung wieder bevorzugt sein, da die Methylgruppe in 2-Stellung im Ring I einen butadienoiden Elektronenzustand begünstigt^{21, 22}. Aus diesem Grunde war der Vergleich der beiden oben genannten Verbindungen von besonderem Interesse. Während die Addition des ersten *K*-Atoms bei beiden Methyl-Naphthalinen — wie beim Naphthalin — sofort einsetzte, braucht die Weiterreaktion zum Di-Produkt

²¹ H. LUTHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **52** (1948) 210.

²² E. HERTEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **47** (1941) 813.

bei den Methylderivaten merklich längere Zeit, was wahrscheinlich die sterische Hinderung durch die Methylgruppe zur Ursache hat. Dies spricht für eine Anlagerung der *K*-Atome am gleichen Ring.

Die Bildung der Di-*K*-Verbindung wurde in beiden Fällen analytisch geprüft (vgl. A 3). Von 109,3 mg 1-Methyl-Naphthalin in 284 cm³ Dioxan wurden 63,5 mg Kalium gebunden; zu erwarten waren 60,3 mg. 122,4 mg 2-Methyl-Naphthalin in 312 cm³ Dioxan hatten 62,4 mg Kalium gebunden; zu erwarten waren 67,4 mg. Die Abweichungen vom Verhältnis 2 *K*-Atome auf 1 Molekel Methyl-Naphthalin liegen innerhalb der Meßfehler.

Lage der Banden in Abb. 6 (S. 258):

I Mono- <i>K</i> -1-Methyl-Naphthalin	3,93	3,63	3,45	3,21	3,08 · 10 ⁴ cm ⁻¹
	255	276	290	312	325 mμ
II Di- <i>K</i> -1-Methyl-Naphthalin	3,84	3,58			2,28 · 10 ⁴ cm ⁻¹
	261	279			438 mμ
III 1-Methyl-Naphthalin	3,74	3,58	3,45	3,19	· 10 ⁴ cm ⁻¹
	267	279	290	314	mμ

Lage der Banden in Abb. 7 (S. 258):

I Mono- <i>K</i> -2-Methyl-Naphthalin	3,90	3,70	3,58	3,18	3,10 · 10 ⁴ cm ⁻¹
	257	271	279	315	323 mμ
II Di- <i>K</i> -2-Methyl-Naphthalin		3,78			2,30 · 10 ⁴ cm ⁻¹
		265			435 mμ
III 2-Methyl-Naphthalin	3,81	3,62	3,50	3,36	3,17 · 10 ⁴ cm ⁻¹
	263	276	286	298	315 mμ

Der Verlauf der Kurven I des Mono-Produktes ist in beiden Fällen ähnlich (Abb. 6 und 7) und ähnelt auch der Kurve I der Mono-*K*-Naphthalinverbindung (Abb. 4). Auch die Spektren der Di-Produkte der Methyl-Naphthaline zeigen einen ähnlichen Aufbau wie die Spektren der Di-Verbindung des Naphthalins. Auch dieser Befund deutet an, daß die Addition der beiden *K*-Atome in allen drei Fällen am selben Ring erfolgt, und zwar beim Di-*K*-2-Methyl-Naphthalin in 1,4-Stellung, denn die Ähnlichkeit zwischen dem Spektrum dieser Verbindung (Kurve II in Abb. 7) und dem des Di-*K*-Naphthalins (Kurve II in Abb. 4) ist besonders auffallend.

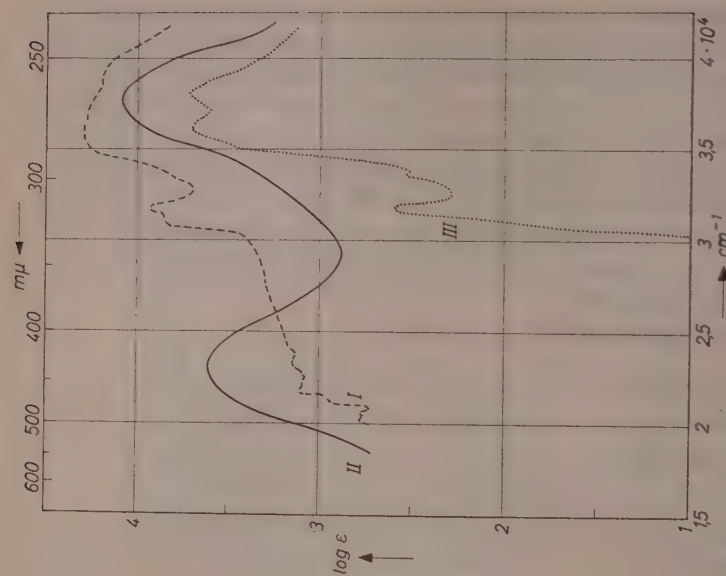


Abb. 7. Absorptionsspektren von
Mono-K-2-Methyl-Naphthalin (I), Di-K-2-Methyl-
Naphthalin (II) und 2-Methyl-Naphthalin (III);
Lösungsmittel Dioxan

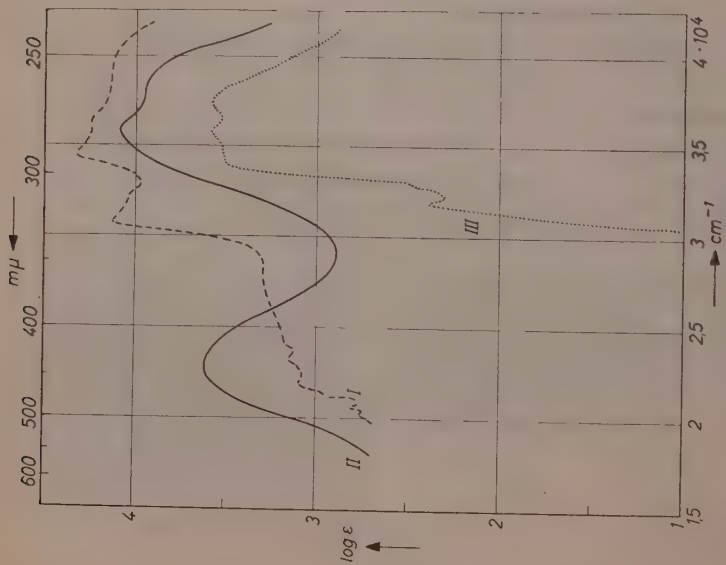
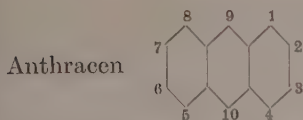


Abb. 8. Absorptionsspektren von
Mono-K-1-Methyl-Naphthalin (I), Di-K-1-Methyl-
Naphthalin (II) und 1-Methyl-Naphthalin (III);
Lösungsmittel Dioxan

4. Kalium-Anthracen



addiert an den meso-C-Atomen 9,10

sehr leicht Alkaliatome³. Die Dioxanlösung bildet daher an Kalium sofort schwarzes 9-*K*-Anthracen, das sich mit blauer Farbe im Dioxan

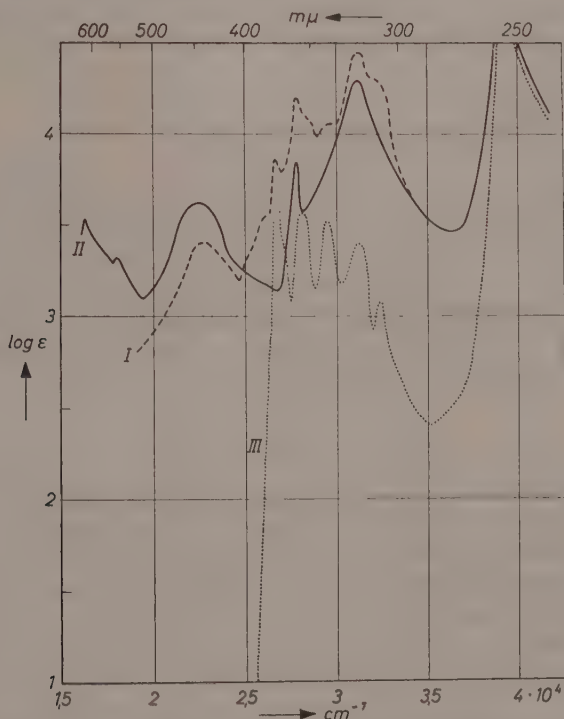


Abb. 8. Absorptionsspektren von 9-*K*-Anthracen (I), 9,10-Di-*K*-Anthracen (II) und Anthracen (III); Lösungsmittel Dioxan

löst und zum grünen 9,10-Di-*K*-Anthracen weiter reagiert. Die aus konzentrierter Lösung ausgeschiedenen Kristalle des 9,10-Di-*K*-Anthracen sind schwarzgrün.

Wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit ist es schwierig, die Spektren des Mono- und des Di-Produktes zu trennen. Die Spektren der Abb. 8 zeigen jedoch deutlich, daß alle Banden des Anthracens

auch in der Mono-*K*-Verbindung erscheinen. Zusätzlich tritt in ihr noch Absorption im Sichtbaren auf.

Lage der Banden:

I 9-*K*-Anthracen

3,97	3,22	3,13	2,96	2,83	2,78	$2,67 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
252	311	320	338	354	360	375 m μ

II 9,10-Di-*K*-Anthracen

3,97		3,12		2,78		2,25	1,81	$1,63 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
252		321		360		444	553	613 m μ

III Anthracen

3,97	3,23	3,12	2,95	2,82		$2,68 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
252	310	321	339	355		373 m μ

Im 9,10-Di-*K*-Anthracen hat die Zahl der Absorptionsbanden gegenüber der Mono-Verbindung abgenommen. Das Spektrum ist jedoch wesentlich vielgestaltiger als das des 1,4-Di-*K*-Naphthalins (Abb. 4 Kurve II), was offensichtlich auf die Symmetrie der Anthracen-Verbindung zurückzuführen ist. Die bei $2,25 \cdot 10^4$ (444 m μ) gelegene Bande des 9,10-Di-*K*-Anthracens dürfte der bei $2,30 \cdot 10^4$ (435 m μ) auftretenden Bande des 1,4-Di-*K*-Naphthalins entsprechen.

5. Kalium-Phenanthren

Die Additionsfreudigkeit des Phenanthrens liegt zwischen der des Naphthalins und Anthracens. In Dioxan gelöst überzieht es eine Kaliumoberfläche ebenfalls sofort mit einer grünscharzen Additionsverbindung, die sich mit grüner Farbe löst und mit Kalium zum weinroten Di-Additionsprodukt weiter reagiert.

Lage der Banden:

I Mono-*K*-Phenanthren

4,03	3,85	3,63	3,52	3,38		3,03		2,85	2,7	$2,27 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
248	260	275	284	296		330	/	351	370	441 m μ

II Di-*K*-Phenanthren

4,00										$2,31 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
250										433 m μ

III Phenanthren

4,00		3,61		3,38	3,17	3,10	3,03	2,96	$2,91 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
250		277		296	315	323	330	338	344 m μ

Einige Banden des Phenanthrens, besonders die kurzwelligen, erscheinen auch im Spektrum der Mono-*K*-Verbindung (Abb. 9). Die Di-*K*-Verbindung besitzt zwei wenig ausgeprägte Bandenzüge.

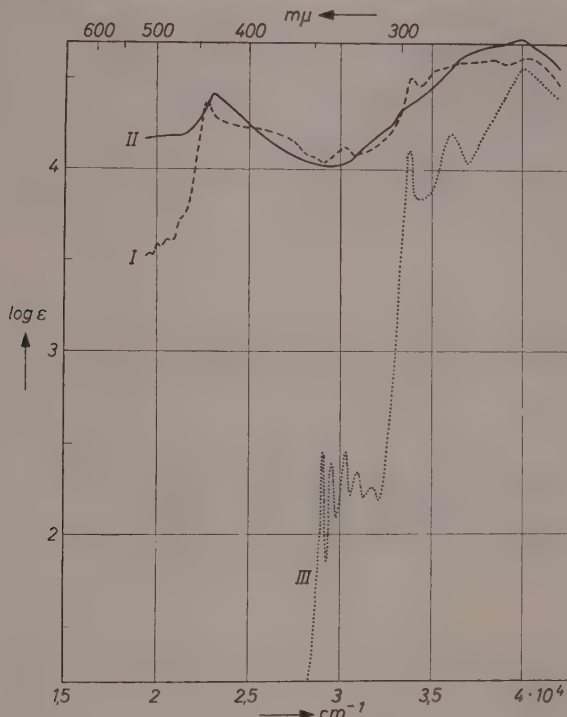


Abb. 9. Absorptionsspektren von Mono-*K*-Phenanthren (I), Di-*K*-Phenanthren (II) und Phenanthren (III); Lösungsmittel Dioxan

Die Stellen, an denen die Alkaliatome beim Phenanthren



addiert werden, sind noch nicht eindeutig bekannt. Wegen der großen Reaktionsbereitschaft der 9,10-*C*-Atome kommt zunächst Addition an diesen Stellen in Frage. Nach SCHLENK³ und W. HÜCKEL⁸ sollte die Addition jedoch in 1,4-Stellung erfolgen. Die Ähnlichkeit der Spektren des Di-*K*-Phenanthren (Abb. 9) und des Di-*K*-Naphthalins (Abb. 4) spricht für die letztere Auffassung.

Zusammenfassung

Bei allen untersuchten Alkalimetall-Additionsverbindungen ist also eine mehr oder weniger unterteilte kurzwellige Absorptionsbande im Ultraviolett vorhanden, deren Lage mit der einer entsprechenden Bande des mit dem Alkalimetall reagierenden Stoffes übereinstimmt, die aber in der Additionsverbindung eine größere Anregungswahrscheinlichkeit besitzt. Bei Addition eines zweiten Alkaliatoms verringert sich die Höhe dieser Bande und es tritt eine langwellige Bande im Sichtbaren mehr oder weniger stark in Erscheinung. Die Gestalt und Lage des Absorptionsspektrums der Di-Alkalimetall-Additionsverbindung ist — soweit untersucht — bei Kalium- und Cäsiumaddition die gleiche.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Gewährung von Mitteln, welche diese Untersuchungen ermöglichten, sowie der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium an einen von uns.

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Hannover

Über das photochemische Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkaliorganischen Additionsverbindungen¹

II. Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Belichtung

Von

R. SUHRMANN und R. MATEJEC²

Herrn Prof. Paul Günther zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 17. 1. 58)

Es wird die elektrische Leitfähigkeit von Di-Kalium- und Di-Cäsium-Additionsverbindungen des Naphthalins, 1-Methylnaphthalins und 2-Methylnaphthalins, gelöst in 1,4-Dioxan, in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen und ein bei Belichtung dieser Lösungen mit ultravioletem Licht beobachteter Photoleitfähigkeitseffekt in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Anzahl absorbierter Lichtquanten gemessen und zu deuten versucht.

Einleitung

Durch Auflösen von Di-Alkali-Additionsverbindungen in Dioxan bis zu etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l wird die spezifische Leitfähigkeit gegenüber der des reinen Dioxans von $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ auf etwa $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, d. h. auf das Hundertfache erhöht. Die Verbindungen sind also in Lösung zum Teil in Ionen gespalten. Da der polare Anteil der Bindung zwischen den Alkaliatomen und der organischen Molekel offenbar gering ist, besteht die Möglichkeit, ihn zu vergrößern, indem man die Molekeln durch Lichtquanten der Absorptionsbanden der Verbindung anregt. Bei Belichtung ist somit eine Zunahme des Dissoziationsgrades und damit der Leitfähigkeit der Lösung zu erwarten. Ein solcher

¹ Die Darstellung der Additionsverbindungen zwischen Naphthalin, dessen 1- und 2-Methylderivaten, Anthracen und Phenanthren einerseits, Kalium oder Cäsium andererseits unter hochvakuum-technischen Bedingungen, sowie ihre Absorptionsspektren in Dioxan wurden in einer vorangehenden Mitteilung beschrieben.

² S. u. die Dissertation von R. MATEJEC, Braunschweig (1955).

Effekt wurde in der Tat gefunden und wird im folgenden am Beispiel der Di-Cäsium-Verbindung des Naphthalins und der Di-Kalium-Verbindung des Naphthalins, des 1-Methylnaphthalins und des 2-Methylnaphthalins beschrieben.

A. Meßmethode

Zur Messung der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeiten (10^{-10} bis $10^{-15} \Omega^{-1}$) der Lösungen wurde die in Abb. 1 dargestellte

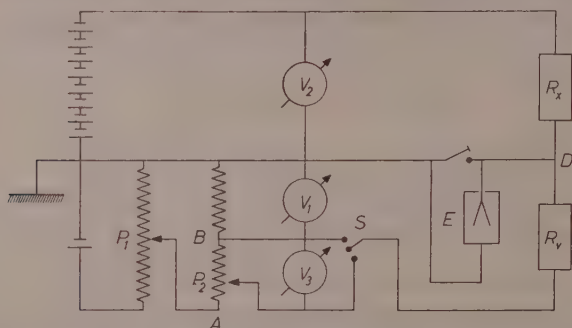


Abb. 1. Schaltung zur Messung sehr geringer elektrischer Leitfähigkeiten. E Fadenelektrometer; R_x unbekannter Widerstand; R_v bekannter Hochohm-Vergleichswiderstand; V_1 , V_2 , V_3 Voltmeter; P_1 , P_2 Potentiometer

elektrometrische Brückenschaltung³ verwendet. Mit dem empfindlichen Fadenelektrometer E ist im Punkte D keine Potentialdifferenz gegen Erde nachzuweisen, wenn

$$R_x : V_v = V_2 : V_1 \quad (1)$$

ist. Beim Messen der Dunkelleitfähigkeit ist S nach B hin geschlossen. Die spezifische Leitfähigkeit κ der Lösung ergibt sich aus Gl. (1) und der Widerstandskapazität K der Meßküvette zu

$$\kappa = \frac{K}{R_v \cdot V_2} \cdot V_1 = \text{const.} \cdot V_1. \quad (2)$$

Zum Messen der Leitfähigkeitszunahme beim Belichten der Lösung im Leitfähigkeitsgefäß wird S nach A hin umgeschaltet und die nun erforderliche Vergrößerung V_3 der Kompensationsspannung abgelesen und $V_1 + V_3$ anstelle von V_1 in Gl. (2) eingesetzt. Die Zunahme $\Delta \kappa$ der Leitfähigkeit ist

$$\Delta \kappa = \text{const.} \cdot V_3. \quad (3)$$

³ R. SUHRMANN und W. BERNDT, Z. Physik 115 (1940) 17.

Nach dem Abschalten der Belichtung sinkt die Leitfähigkeit der Lösung wieder auf den vorher gemessenen Dunkelwert ab. Durch Umstellen des Schalters *S* von *A* nach *B* kann der Dunkelstrom auf seine Konstanz geprüft werden.

Um elektrostatische Störungen zu vermeiden, sind die Zuleitungen von R_x und R_i zum Elektrometerfaden elektrostatisch geschützt. Die Oberfläche der Meßküvette aus Quarzglas (Abb. 2) ist an der Einmündungsstelle der Zuleitungsdrähte durch aufgeschmolzenen Schellack gegen Wasserhäute geschützt. Als Vergleichswiderstände wurden geeichte Rundfunkwiderstände von 10^6 bis $10^8 \Omega$ und geeichte Siemens-Hochohmwiderstände von 10^8 bis $10^{10} \Omega$ verwendet. Bei den sehr kleinen Strömen in den Lösungen trat keinerlei Abscheidungspolarisation auf: Die gemessene Leitfähigkeit blieb zeitlich konstant und änderte sich auch nicht beim Umpolen. Sofern nicht besonders erwähnt, wurden alle Leitfähigkeitsmessungen bei 20°C ausgeführt.

Als Lichtquelle für die photochemischen Versuche diente eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 250 der Firma Osram⁴, deren Lichtfluß durch einen Quarz-Monochromator der Firma Dr. C. Leiss spektral zerlegt und mittels einer auf Lichtquanten geeichten Photozelle gemessen wurde. Die mit aufgeschmolzenen planen Quarzfenstern versehene Meßküvette enthielt senkrecht zu den Fenstern zwei parallele mit Platinmohr überzogene Platinelektroden, deren Zuleitungen eingeschmolzen waren.

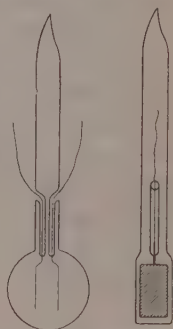


Abb. 2. Küvette zum Messen der elektrischen Leitfähigkeit ohne und mit Belichtung

B. Auswahl des Lösungsmittels

Wurden die zur Additionsreaktion verwendeten aromatischen Kohlenwasserstoffe in hochgereinigtem Cyclohexan oder Benzol⁵ gelöst und dann mit einer reinen Alkalimetalloberfläche in Berührung gebracht, so bildete sich zwar an der Metalloberfläche die Additionsverbindung; sie war aber in diesen Lösungsmitteln unlöslich. In hochgereinigtem Diäthyläther ließen sich die Additionsverbindungen ohne Schwierigkeiten lösen. Es wurde jedoch gefunden, daß die elektrische

⁴ Für die freundliche Überlassung der Lampe, die sich vorzüglich bewährte, danken wir der Firma Osram, insbesondere Herrn Prof. W. MEYER vielmals.

⁵ Benzol selbst addiert keine Alkaliatome.

Leitfähigkeit auch von höchst gereinigtem Diäthyläther allmählich von 10^{-14} bis auf $10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ zunahm, wenn der Äther mit reinen Alkalimetalloberflächen in Berührung stand. Wahrscheinlich wird Diäthyläther an reinen Alkalimetalloberflächen bereits bei Zimmertemperatur in sehr geringen Mengen gespalten, wodurch seine Leitfähigkeit ansteigt.

Als geeignetes Lösungsmittel der Additionsverbindungen für Leitfähigkeitsmessungen erwies sich indessen 1,4-Dioxan; es wird einerseits auch bei sehr langer Berührung mit Alkalimetalloberflächen nicht verändert, andererseits ist es genügend polar, um die Additionsverbindungen in ausreichendem Maße zu lösen. Die Leitfähigkeit der Lösungen in Dioxan war allerdings um etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als die der Lösungen in Diäthyläther, konnte aber mit noch ausreichender Genauigkeit gemessen werden. Alle hier beschriebenen Leitfähigkeiten und Photoleitfähigkeiten sowie auch die Absorptionsspektren (vgl. Teil. I) wurden deshalb in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel gemessen, dessen Leitfähigkeit $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ betrug.

C. Meßergebnisse

1. Dunkelleitfähigkeit

Wie man aus Abb. 5 am Beispiel des Di-K-Naphthalins ersieht, ist das Ohmsche Gesetz für Lösungen der untersuchten Alkali-Additionsverbindungen in Dioxan innerhalb eines im Verhältnis 10:1 veränderten Spannungsbereiches erfüllt.

Die *spezifische* Leitfähigkeit κ nimmt in einem Konzentrationsbereich von 1:10 bei 10^{-4} Mol/l innerhalb der Meßgenauigkeit proportional der Konzentration zu (Abb. 3 und 4), d. h. in diesem Bereich ist die *molare* Leitfähigkeit konstant. Für die untersuchten Stoffe ergaben sich bei 20°C folgende Werte:

Di-Cs-Naphthalin	$2,66 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$
Di-K-Naphthalin	1,76
Di-K-1-Methyl-Naphthalin	1,80
Di-K-2-Methyl-Naphthalin	1,67

Bemerkenswert ist die etwa im Verhältnis der Polarisierbarkeiten der Atome größere Leitfähigkeit der Cäsium- gegenüber der Kalium-Verbindung.

Liegen die Konzentrationen in der Größenordnung von 10^{-3} Mol/l, so beobachtet man eine wenn auch schwache Abnahme der molaren Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration, wie Abb. 4 zeigt. Ein einfaches Dissoziationsgleichgewicht liegt also nicht vor. Solange die Konzentration der Lösungsmittelmolekeln groß ist, wird κ lediglich durch die Konzentration der gelösten Additionsverbindung bestimmt.

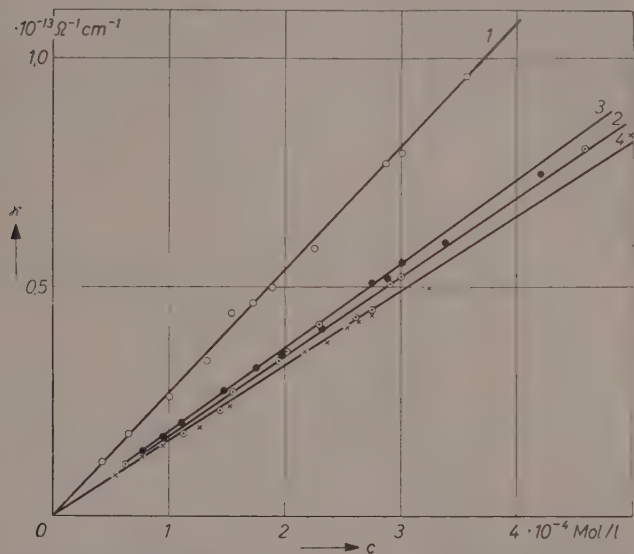


Abb. 3. Dunkelleitfähigkeit von (1) Di-Cs-Naphthalin, (2) Di-K-Naphthalin, (3) Di-K-1-Methylnaphthalin, (4) Di-K-2-Methylnaphthalin, gelöst in Dioxan in Abhängigkeit von der Konzentration

Die gelösten Molekeln tragen bei Konzentrationen von 10^{-4} Mol/l bereits optimal zur Leitfähigkeit bei; die Anzahl und wahrscheinlich die Beweglichkeit der Ladungsträger ist aber so klein, daß die Leitfähigkeit nur sehr kleine Werte annimmt. Dieser Befund läßt auf einen großen homöopolaren Anteil der Bindung der Alkaliatome schließen; ebenso wie die Beobachtung, daß sich Additionsverbindungen dieser Art durch Schütteln mit Quecksilber wieder in Alkalimetall und unveränderte organische Komponente zerlegen lassen⁶.

⁶ W. SCHLENK, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Wien 1939, S. 661.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit einer Lösung von Di-*K*-Naphthalin von $2,75 \cdot 10^{-4}$ Mol/l betrug bei 20°C

$$\frac{1}{\kappa} \cdot \frac{d\kappa}{dT} = 0,035 \text{ Grad}^{-1}.$$

Er ist also etwas größer als der Temperaturkoeffizient der Viskosität des Dioxans bei 20°C von

$$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dT} = -0,020 \text{ Grad}^{-1},$$

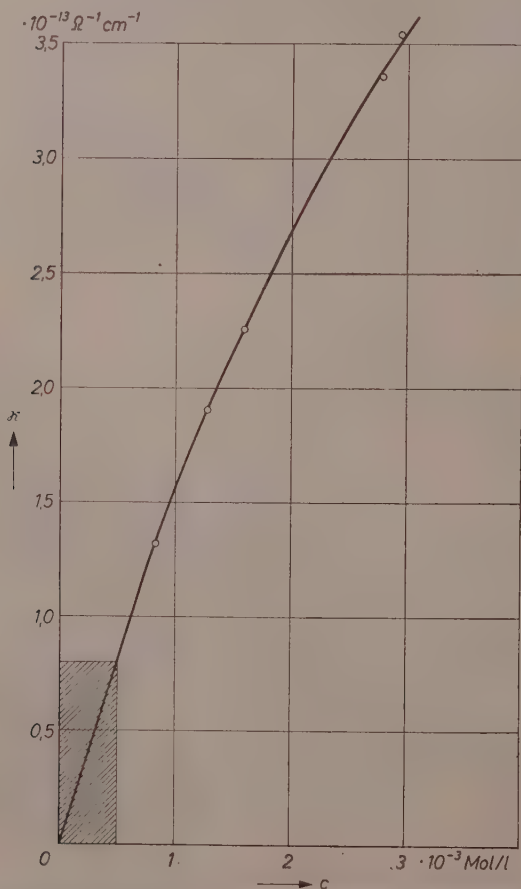


Abb. 4. Dunkelleitfähigkeit von Di-*K*-Naphthalin, gelöst in Dioxan, in Abhängigkeit von der Konzentration; gestrichelt: Konzentrationsbereich in Abb. 3

liegt aber in der gleichen Größenordnung. Die Temperaturabhängigkeit von κ wird hiernach überwiegend durch die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit bestimmt und weniger durch die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades der Additionsverbindung von der Temperatur. Der etwas größere Wert von $1/\kappa \cdot d\kappa/dT$ dürfte durch Solvatationseffekte hervorgerufen werden.

2. Zunahme der Leitfähigkeit beim Belichten

Beim Bestrahlen mit Licht geeigneter Wellenlänge nimmt die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der Additionsverbindungen reversibel bis auf einen konstanten Wert zu, wie man aus Abb. 5

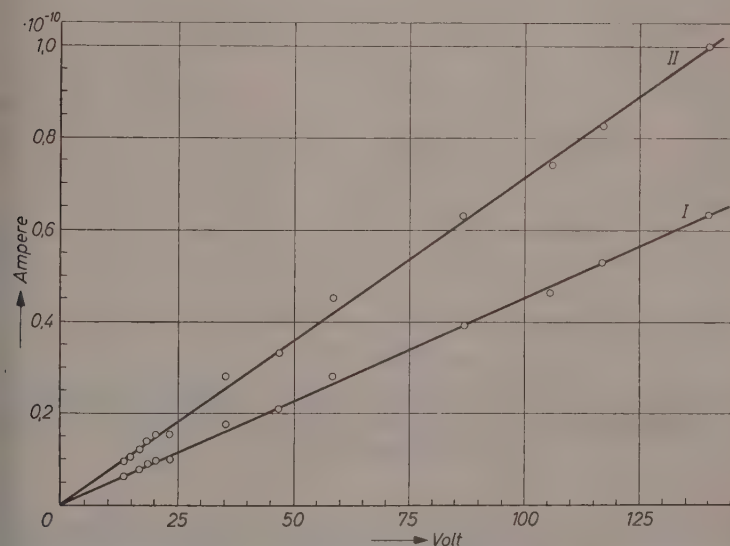


Abb. 5. Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Lösung von Di-K-Naphthalin in Dioxan in Abhängigkeit von der angelegten Spannung; (I) im Dunkeln; (II) bei Belichtung mit $\lambda = 365,5 \text{ m}\mu$

ersieht. Der Anstieg der Leitfähigkeit beim Beginn der Belichtung zeigt eine geringe zeitliche Trägheit ($\approx 0,5 \text{ sec}$). Nach der Belichtung sinkt die Leitfähigkeit innerhalb von 4 bis 6 Sekunden wieder auf den vor der Belichtung gemessenen Dunkelwert ab. Reines 1,4-Dioxan und der reine gelöste Kohlenwasserstoff zeigen den Photoleitfähigkeitseffekt nicht.

Bei sehr verdünnten Lösungen wächst die Photoleitfähigkeit mit zunehmender Konzentration der Di-Alkali-Additionsverbindung. Ist die Konzentration schließlich so groß, daß sich eine Extinktion $c \cdot \varepsilon \cdot d > 1$ ergibt (d Schichtdicke, c Konzentration), d. h. wird praktisch alles Licht in der Lösung absorbiert, so ist die Photoleitfähigkeit von der Konzentration unabhängig.

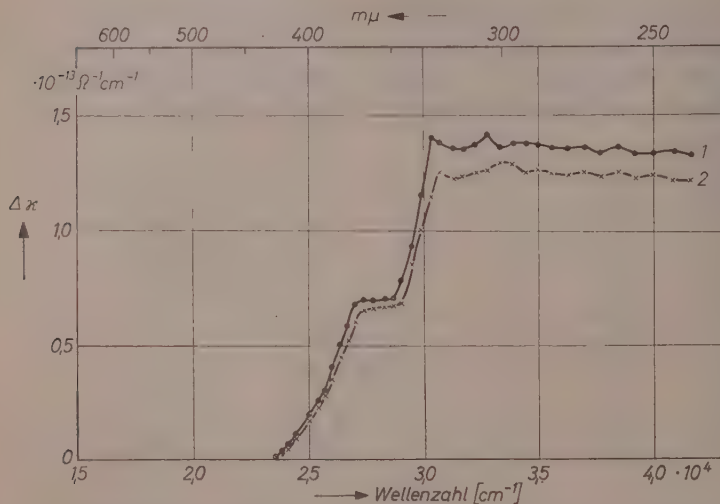


Abb. 6. Spektrale Leitfähigkeitszunahme $\Delta\kappa$ in $10^{13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, bezogen auf einen absorbierten Lichtfluß von 10^{14} Quanten pro sec von Di-Cs-Naphthalin (1) und Di-K-Naphthalin (2)

Bezieht man die gemessene spektrale Leitfähigkeitserhöhung auf die gleiche Zahl absorbierten Lichtquanten, die sich aus den in Teil I mitgeteilten Extinktionskoeffizienten ε , der Schichtdicke und dem gemessenen Lichtfluß berechnen läßt, so erhält man Werte der spektralen Leitfähigkeitserhöhung, die unabhängig sind von der Größe des in die Küvette einfallenden spektralen Lichtflusses und der Größe des jeweiligen Extinktionskoeffizienten. In Abb. 6 und 7 sind die bei verschiedenen Additionsverbindungen erhaltenen spektralen Leitfähigkeitserhöhungen eingetragen, bezogen auf 10^{14} absorbierte Lichtquanten, in Abhängigkeit von der Wellenlänge des zur Bestrahlung verwendeten Lichtes.

Bei der Cäsium-Verbindung, die auch die größere Dunkel-Leitfähigkeit aufweist (Abb. 3, Kurve 1 und 2), ist der Effekt etwas größer als bei der Kalium-Verbindung. Bei der 1-Methylnaphthalin-Verbindung ist er größer als bei der 2-Methylnaphthalin-Verbindung. In allen Fällen steigt die Photoleitfähigkeit mit zunehmender Wellenzahl zuerst relativ steil an und biegt dann um in einen fast horizontalen,

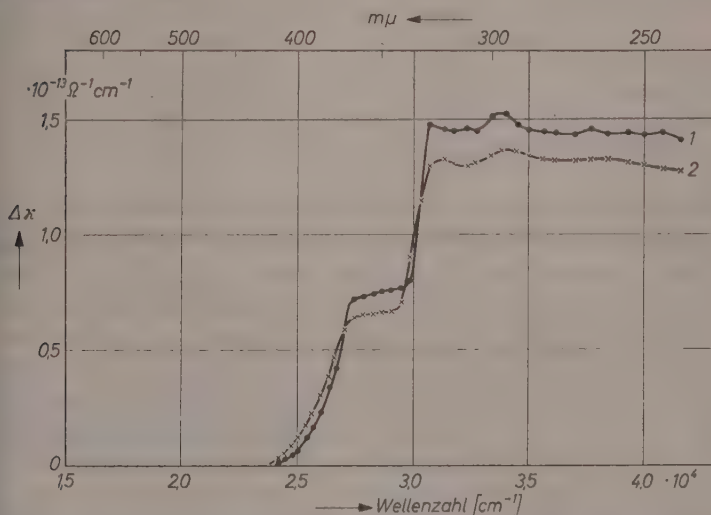


Abb. 7. Spektrale Leitfähigkeitszunahme $\Delta\kappa$ in $10^{-13} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, bezogen auf einen Lichtfluß von 10^{14} Quanten pro sec von Di-K-1-Methylnaphthalin (1) und Di-K-2-Methylnaphthalin (2)

schwach abfallenden Ast. Der Anstieg erfolgt in zwei deutlich ausgeprägten Stufen.

Die Leitfähigkeitszunahme beim Belichten muß auf eine Ionisierung der Di-Alkalimetall-Additionsverbindungen zurückgeführt werden. Es liegt nahe, bei der langwelligen Stufe die Abtrennung des ersten Alkali-Ions, bei der kurzwelligen auch die des zweiten Ions anzunehmen, denn die zweite Stufe in Abb. 6 und 7 liegt etwa doppelt so hoch wie die erste.

In Tab. 1 sind die Wellenzahlen des Beginns und der Beendigung des ersten (langwelligen) Photoleitfähigkeitsanstieges wiedergegeben, sowie die Wellenzahl der Beendigung des zweiten Anstieges. Außerdem

enthält Tab. 1 die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums der betreffenden Verbindung (vgl. Teil I).

Tabelle 1. Wellenzahlen in 10^4 cm^{-1} des Photoleitfähigkeitseffektes in Abb. 6 und 7 und des langwelligen Absorptionsmaximums

Verbindung	Erste Stufe			Zweite Stufe	Langwelliges Absorptionsmaximum
	Beginn	Ende	Differenz	Ende	
Di-Cs-Naphthalin	2,32	2,70	0,38	3,02	2,30
Di-K-Naphthalin	2,35	2,73	0,38	3,07	2,30
Di-K-1-Methylnaphthalin . .	2,37	2,74	0,37	3,08	2,28
Di-K-2-Methylnaphthalin . .	2,35	2,72	0,37	3,07	2,30

Der allmähliche Anstieg jeder der beiden Stufen ist offenbar auf die zusätzliche thermische Energie zurückzuführen. Daher ist Beginn und Ende der ersten Stufe bei den verschiedenen Verbindungen um den gleichen Betrag von $0,37 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ verschieden, entsprechend einer zusätzlichen thermischen Energie bei Beginn des Anstiegs von $2,860 \cdot 10^{-3} \cdot 0,37 \cdot 10^4 = 11,0 \text{ kcal}$. Der beim Umbiegen in den ersten horizontalen Teil der Kurve gemessene Wert von $2,70 \cdot 10^4$ beim Di-Cs-Naphthalin, bzw. $2,73 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ beim Di-K-Naphthalin entspricht einer für die Photodissoziation aus dem Normalzustand erforderlichen Energie von 3,34 bzw. 3,38 e-Volt oder 77,2 bzw. 78,1 kcal.

Für die Abtrennung des zweiten Alkali-Ions sind noch höhere Werte von $3,02 \cdot 10^4$ bzw. $3,07 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ oder 3,74 bzw. 3,80 e-Volt oder 86,4 bzw. 87,8 kcal aufzuwenden. Der Unterschied der für die Abtrennung des Cs- bzw. K-Ions erforderlichen Energien ist jedesmal gering.

Der Vergleich der Lage des ersten Absorptionsmaximums der Verbindungen (letzte Kolonne in Tab. 1) mit der Lage des Beginns und Endes der ersten Stufe zeigt, daß dieses Maximum direkt nicht mit dem Photoleitfähigkeitseffekt verknüpft ist, sondern nur indirekt insofern, als infolge der Absorption die für die Photodissoziation notwendige Lichtenergie von der Additionsverbindung aufgenommen werden kann.

Da beim Bestrahlen der gelösten Verbindung mit Licht der Hg-Linie $365,5 \mu$ (Wellenzahl $2,735 \cdot 10^4$) Fluoreszenzlicht der langwelligen Absorptionsbande mit der Wellenzahl $2,30 \cdot 10^4$ ausgestrahlt wird, ist anzunehmen, daß die Dissoziation der Alkali-Ionen aus dem

angeregten Zustand des Moleküls erfolgt und daß bei der Rekombination bis zum Normalzustand die Anregungsenergie wieder ausgestrahlt wird. Die für die Photodissoziation aus dem angeregten Zustand der langwelligen Absorptionsbande notwendige Energie E in Tab. 2 erhält man durch Differenzbildung der Wellenzahlen in der letzten und der zweiten Zahlenkolonne in Tab. 1 für das erste Alkali-Ion bzw. der vierten Zahlenkolonne für das zweite Alkali-Ion und Umrechnung auf Energiewerte.

Tabelle 2. Wellenzahldifferenzen $\Delta\nu$ in 10^4 cm^{-1} und Energiewerte E in kcal für die Abtrennung des ersten und zweiten Alkali-Ions von der angeregten Molekel

Verbindung	Erstes Ion		Zweites Ion	
	$\Delta\nu$	E	$\Delta\nu$	E
Di-Cs-Naphthalin	0,40	11,4	0,72	20,6
Di-K-Naphthalin	0,43	12,3	0,77	22,0
Di-K-1-Methylnaphthalin	0,46	13,2	0,80	22,9
Di-K-2-Methylnaphthalin	0,42	12,0	0,77	22,0

Die für die Dissoziation des zweiten Alkali-Ions von der angeregten (einfach ionisierten) Molekel erforderliche Energie ist also fast doppelt so groß wie die für das erste Alkali-Ion.

Durch die Photodissoziation wird die Lichtabsorption der gelösten Additionsverbindung beeinflusst, und zwar wird die für die Di-Alkali-metall-Additionsverbindungen charakteristische breite Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich (vgl. Teil I) abgebaut; wenn man die Lösungen mit Licht hoher Intensität aus dem Spektralgebiet bestrahlt, in welchem die Leitfähigkeitserhöhung zu beobachten ist. Während sichtbares Licht der Quarz-Quecksilberlampe das Absorptionsspektrum der untersuchten Di-Kalium-Verbindungen nicht beeinflusste, veränderte das mit einem UV-durchlässigen Glas gefilterte Licht, das im wesentlichen die Hg-Linie $365,5 \text{ m}\mu$ enthielt, das Spektrum der Additionsverbindungen in der aus Abb. 8 und 9 ersichtlichen Weise.

Auch dieser Befund deutet an, daß der Photoleitfähigkeitseffekt auf eine Abtrennung der Kalium-Ionen zurückzuführen ist, denn die langwellige Absorptionsbande entsteht durch die Anlagerung der Kalium-Atome an die aromatische Verbindung (vgl. Teil I). Andererseits kann man aus der Unveränderlichkeit der kurzwelligen Bande beim Belichten schließen, daß diese Bande auf der Anregung der durch

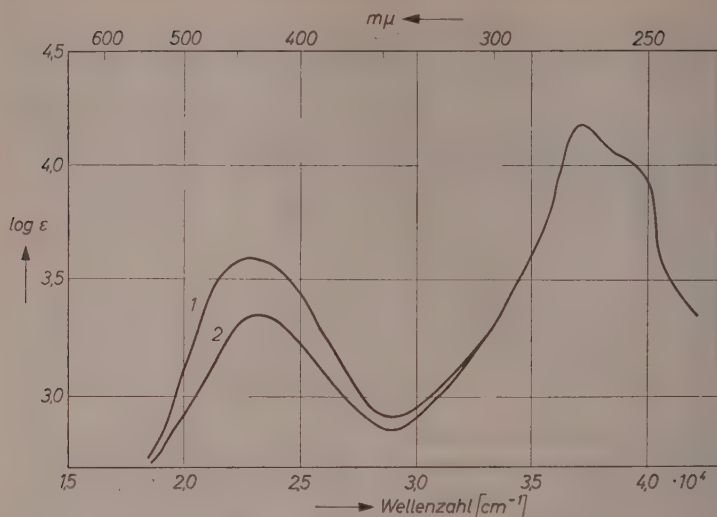


Abb. 8. Abnahme der langwelligen Absorptionsbande des in Dioxan gelösten Di-K-Naphthalins bei Bestrahlung mit Hg-Licht von (im wesentlichen) 365,5 $m\mu$.

Kurve 1 vor der Bestrahlung, Kurve 2 unmittelbar nach der Bestrahlung

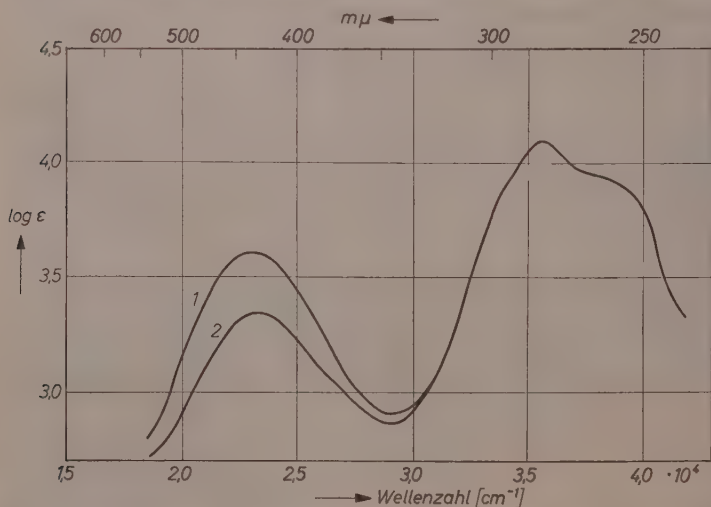


Abb. 9. Abnahme der langwelligen Absorptionsbande des in Dioxan gelösten Di-K-1-Methylnaphthalins bei Bestrahlung mit Hg-Licht von (im wesentlichen) 365,5 $m\mu$. Kurve 1 vor der Bestrahlung, Kurve 2 unmittelbar nach der

Bestrahlung

die Aufnahme der Valenzelektronen der beiden Kalium-Atome vergrößerten π -Elektronenwolke beruht, die auch durch Abtrennung der Kalium-Ionen nicht wesentlich beeinflusst wird. Bei der Anregung der langwelligen Banden hingegen spielt die Gegenwart der Kalium-Ionen eine ausschlaggebende Rolle.

D. Zusammenfassung

Lösungen der Di-Kalium- bzw. Di-Cäsium-Additionsverbindungen von Naphthalin, 1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin in sehr reinem Dioxan (deren Herstellung und Absorptionsspektren in Teil I beschrieben wurden) besitzen eine sehr geringe Dunkel-Leitfähigkeit von $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, die bei Konzentrationen von 10^{-4} Mol/l proportional der Konzentration ansteigt.

Bei Bestrahlung der Lösungen mit ultravioletttem Licht tritt ein Photoleitfähigkeitseffekt auf, dessen spektraler Verlauf, bezogen auf absorbierte Lichtquanten, auf eine zweistufige Ionisation der Additionsverbindungen bei Belichtung schließen läßt. Sie beruht wahrscheinlich auf einer stufenweisen Abspaltung der beiden angelagerten Alkaliatome in Form von Ionen. Bei starker Belichtung ist gleichzeitig eine Abnahme der für die Additionsverbindung charakteristischen langwelligen Absorptionsbande zu beobachten.

Da beim Belichten mit der die Photoleitfähigkeit bewirkenden Strahlung Fluoreszenzlicht der langwelligen Absorptionsbande auftritt, ist anzunehmen, daß die Photoionisation über die Anregung dieser Bande vor sich geht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für apparative und finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen, der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium an einen von uns.

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Hannover

Buchbesprechungen

Cellulose Nitrate. Von G. F. MILES. Herausgegeben für die Imperial Chemical Industries Limited von Oliver und Boyd, London 1955. XIII, 442 Seiten, Preis 45,— £.

Man kann diese umfangreiche Monographie als ein breit angelegtes Lehrbuch der physikalischen Chemie der Nitrozellulose für den Praktiker bezeichnen. Wie man aus dem Vorwort entnimmt, ist es aus einer Serie von Leitfäden über die einzelnen Prozesse der Nitrozellulosefabrikation in der Nobel-Division der ICI entstanden. Es gliedert sich in die drei Hauptabschnitte. I, Bau der Zellulosefaser; Thermodynamik und Kinetik der technischen Nitrierprozesse. II, Struktur von Fasern und Filmen, ihre mechanischen und optischen Eigenschaften; Reaktionen mit Lösungsmitteln, speziell der Gelatinierungsprozeß unter besonderer Berücksichtigung von Zelluloid, Treib- und Explosivstoffen. III, Molekulargewichte, Fraktionierung, Lösungseigenschaften; Zusammenhang mit anderen Hochpolymeren.

Die wichtigen technischen Verfahren zur Nitrierung von Zellulose und zur Herstellung von Zellulosematerialien werden ausführlich im Hinblick auf den molekularen Mechanismus und ihre thermodynamischen Grundlagen besprochen. Die Stoffeinteilung wäre allerdings übersichtlicher, wenn der dritte Teil, der das theoretische Rüstzeug enthält, nebst einigen Abschnitten aus dem ersten und zweiten Teil an den Anfang gestellt worden wäre. So steht in den ersten Kapiteln vieles, was erst verständlich wird, wenn man den dritten Teil heranzieht.

Die wissenschaftliche Literatur über Hochpolymere wird in einem sehr breiten Umfang und mit großer Objektivität verarbeitet. Leider sind Arbeiten, die nach 1950 erschienen sind, kaum mehr berücksichtigt, so daß manche wichtige Entwicklung der letzten Jahre nicht mehr zur Geltung kommt. Beispielsweise sind die Angaben über Osmometertechnik, Viskosimetrie, Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen (obgleich ihnen relativ viel Platz eingeräumt ist) nicht mehr ganz dem heutigen Stand entsprechend.

Trotz dieser Mängel ist das Buch wegen seines reichen Tatsachenmaterials für jeden, der als Chemiker oder Techniker mit Nitrozellulose zu tun hat, zweifellos von großem Nutzen.

G. V. Schulz

The Relation between Frequency Factor and Activation Energy (Compensation Law)

By

PAUL RÜETSCHI

With 4 figures

(Received 4. 11. 57)

The empirical relation between frequency factor and activation energy in the Arrhenius-equation for rate processes (compensation law) is discussed on the basis of statistics and potential energy surfaces.

It is shown that this phenomenon can be explained by a relative invariance of the shape of potential energy surfaces and particularly of their anharmonicity for a series of processes involving similar bonds.

The relative invariance in anharmonicity is due to a relation between force constant or frequency and dissociation energy of similar bonds. The anharmonic nature of potential energy variation with interatomic distance is the cause of thermal expansion.

For the case of an unimolecular decomposition of diatomic molecules the compensation law is derived in an explicit form using a Morse-type potential energy curve and assuming linear thermal expansion of the mean interatomic distance in the molecules. The relation between frequency factor and activation energy is also explained by treating these molecules as anharmonic oscillators vibrating in discrete energy levels, and using infrared vibrational constants for the numerical evaluation of the partition function.

The compensation effect becomes more pronounced for polyatomic molecules. With increasing number of nuclei involved in the configuration of the reacting complex the number of normal modes of vibration increases and the reaction path becomes more discriminating in the way that more favorable frequencies can be selected.

However, also in these complex cases the compensation effect is due to the relation between force constant and dissociation energy and is, therefore, not a phenomenon inherent in the complication.

The application to rate process such as diffusion in solids and heterogeneous reactions is discussed.

Experimental evidence has been accumulated¹ that the frequency factor A and the activation energy E in the Arrhenius-equation for the rate constant k

$$k = A \exp \left(-\frac{E}{KT} \right) \quad (1)$$

are frequently not independent of each other. If rate processes of a similar nature are compared one observes that large activation energies are often connected with large frequency factors and vice-versa. This means that the influence of the activation energy on the rate constant k is more or less compensated by corresponding variations of the frequency factor. To a first approximation the logarithm of A is found to increase linearly with increasing activation energy E . This empirical relation between frequency factor and activation energy is a widely observed phenomenon* and workers in the field of heterogeneous catalysis have called it the compensation law. The following discussion is an attempt to give a general explanation for this phenomenon.

At the present time the exact reaction mechanism is only known for very few chemical reactions. The experimental activation energies and frequency factors are often those for a series of successive reactions whereby the intermediates are unknown. It is shown below that also a defined single kinetic step such as the unimolecular decomposition of a diatomic molecule could exhibit the compensation effect.

We shall consider first the hypothetical case of unimolecular decomposition of diatomic molecules. The molecules are treated as anharmonic oscillators without considering rotational degrees of freedom.

In using the results of statistics for the distribution of the energy among the energy levels of a system, one has to assume that the rate process under consideration does not appreciably distort the equilibrium distribution of the (thermal) energy. The rate of activation of the particles by interactions is considered to be much higher than the rate of decomposition of the activated complexes and most of the activated complexes are deactivated by subsequent interactions². If the critical particle moving over the potential barrier can be considered as an

* It has been observed for homogeneous and heterogeneous reactions, for diffusion, viscosity, semiconductor conductivity and electron emission.

¹ G. M. SCHWAB, H. NOLLER and J. BLOCK, *Handbuch der Katalyse*, Vol. 5, Wien, in press, p. 202; E. CREMER, *Advances in Catalysis* 7 (1955) 75.

² M. ZWARG, *Chem. Reviews* 47 (1950) 75.

interaction free ideal gas particle, the average rate of passage over the energy barrier equals

$$\bar{v}_{tr} = \left(\frac{KT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

and the translational partition function becomes

$$f_{tr}^{\ddagger} = \frac{(2\pi m KT)^{3/2}}{h^3}$$

Only under these special circumstances the transition frequency assumes the value

$$\bar{v}_{tr} \cdot f_{tr}^{\ddagger} = \frac{KT}{h}$$

One should be quite careful in generalizing this result and applying it to reactions involving complicated activated complexes.

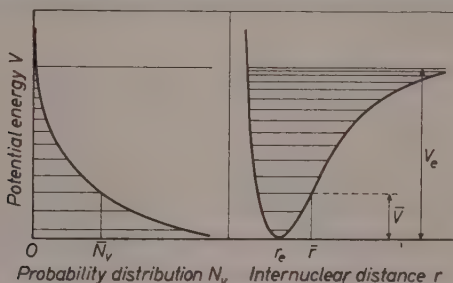


Fig. 1. Schematic illustration of a potential energy curve of an anharmonic oscillator and probability distribution for the number of particles N_v in each energy level v

The following treatment applies to reactions which are "adiabatic" in the sense that the transition takes place on the same electronic energy surface throughout and thus electronic excitation does not occur as a result of thermal agitation. In using potential energy curves the electronic motions are treated separately from the thermal motions of the nuclei⁴. The electronic energy is calculated for any interatomic distance by the fixed-nucleus approximation. The potential energy curve of the electronic energy is of course temperature independent.

A potential energy curve for a diatomic molecule is schematically shown in Fig. 1. The distance between the energy levels decreases with

³ S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER, H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, p. 185-187. New York and London: McGraw Hill Book Company, Inc., 1941.

⁴ M. BORN and R. OPPENHEIMER, *Ann. Physik* 84 (1927) 457.

increasing energy because of the anharmonic nature of the oscillations. For a theoretical prediction of reaction rates, a knowledge of the numbers of molecules in the various quantum states is required. The number of particles N_v in each level v decreases exponentially with increasing v under the condition of thermal equilibrium.

The asymmetry of the potential energy curves is the cause of the general phenomenon of thermal expansion. At higher energy levels the classical turning points of the vibrating particle are situated on one side of the potential energy curve at larger distances from the equilibrium position than on the other side of the potential energy curve. For the following argument it is important to realize that the potential energy curve has generally exponential character. For normal covalent bonds the Morse-equation is a good approximation⁵. At larger interatomic distances r the Morse-type potential energy curve can be approximated by

$$V_e - V = 2V_e \exp \{-\beta (r - r_e)\} \quad (2)$$

where

$$\beta = \left(\frac{2\pi^2 c}{h} \right)^{1/2} \cdot w_e \cdot \left(\frac{\mu}{V_e} \right)^{1/2} \quad (3)$$

V_e is the energy at the top of the barrier (see Fig. 1), c is the velocity of light, μ is the reduced mass, and $w_e = \frac{V(-1/2)}{c}$ is the vibration frequency which the anharmonic oscillator would have classically for an infinitesimal amplitude. Therefore, $w_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{x}{\mu}}$ where x is the force constant.

β is to a first approximation rather independent of the variables w_e , μ and V_e characterizing a particular bond and will not vary greatly at least for potential energy curves for similar processes. BADGER and others⁶ have proposed simple relations between force constants x and interatomic distances r_e . Using these results, the following expression is derived for β

$$\beta \sim \sqrt{\frac{x}{V_e}} \sim \frac{1}{r_e} \cdot \frac{1}{\sqrt{V_e}}. \quad (4)$$

⁵ P. M. MORSE, *Physic. Rev.* **34** (1929) 57.

⁶ R. M. BADGER, *J. chem. Physics* **2** (1934) 128; R. P. SMITH, *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 1293. See also: G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, p. 453. Princeton: D. Van Nostrand Co., Inc. 1955.

Since for similar bonds large values of V_e are connected with small interatomic distances r_e and vice-versa⁷ such that approximately

$$V_e \sim \frac{1}{r_e^2} \quad (5)$$

the exponential factor β becomes rather invariant.

Only molecules which have acquired a critical energy V_e will undergo reaction. The number of molecules N_{v_e} with this necessary energy is given by⁸

$$N_{v_e} = N \cdot \exp\left(-\frac{V_e}{KT}\right) \cdot \{F(T)\}^{-1} \quad (6)$$

where $F(T)$ is the partition function, and N the total number of molecules in the system. The wave equation can be solved rigorously for a Morse type potential energy and the term values are given by

$$G(v) = \beta \sqrt{\frac{V_e h}{2\pi^2 c \mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h \beta^2}{8\pi^2 c \mu} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (7)$$

neglecting higher powers of $\left(v + \frac{1}{2}\right)$.

It is elaborate to calculate the partition function on this basis and N_{v_e} will first be evaluated by a simpler method.

It is known that thermal expansion is practically linear over wide ranges of temperature. Thus

$$\frac{d\bar{r}}{dT} = \alpha r_e \quad (8)$$

where \bar{r} is the mean interatomic distance between the two nuclei, α is the linear thermal expansion coefficient and r_e is the zero point interatomic distance. We may now assign to the mean amplitude of vibration \bar{r} a mean potential energy \bar{V} . According to (2) and (8) the energy difference $V_e - \bar{V}$ (see Fig. 1) is now dependent on temperature:

$$\frac{d(V_e - \bar{V})}{dT} = \frac{d(V_e - \bar{V})}{d\bar{r}} \cdot \frac{d\bar{r}}{dT} = -(V_e - \bar{V}) \beta \cdot \alpha \cdot r_e. \quad (9)$$

The partition function $F(T)$ can be expressed by

$$F(T) = \exp\left\{-\frac{\bar{V} - T\bar{S}}{KT}\right\}$$

where \bar{V} is the mean energy and \bar{S} the mean entropy per molecule.

⁷ L. PAULING, J. phys. Chem. 58 (1954) 662; H. O. JENKINS, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1042; G. GLOCKLER, J. phys. Chem. 61 (1957) 31.

⁸ See for example, G. JOOS, Lehrbuch der Theoretischen Physik, p. 514. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1945.

According to (6) and (9) the number of molecules possessing a critical energy V_e exceeding the mean energy \bar{V} by $(V_e - \bar{V})$ is then given by:

$$N_{V_e} = N \cdot \exp\left(-\frac{\bar{S}}{K}\right) \cdot \exp\left\{\frac{(V_e - \bar{V})_0 \beta \alpha r_e}{K}\right\} \exp\left\{-\frac{(V_e - \bar{V})_0}{KT}\right\}$$

and the rate constant k is simply

$$k = \frac{KT}{h} \cdot \exp\left\{-\frac{\bar{S}}{K}\right\} \cdot \exp\left\{\frac{(V_e - \bar{V})_0 \beta \alpha r_e}{K}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{(V_e - \bar{V})_0}{KT}\right\}. \quad (10)$$

The temperature independent factor preceeding the last exponential term depends exponentially on $(V_e - \bar{V})_0$ and the empirical relation between the logarithm of the frequency factor and the activation energy is explained if the term $\beta \alpha r_e$ and the entropy \bar{S} do not introduce appreciable variations in a series of similar rate processes. The vibrational entropy \bar{S} is always very small, usually only a fraction of K for diatomic molecules.

It should be noted that no use has been made of "entropies of activation". Partition functions have been used instead throughout the discussion.

Equation (10) shows that an experimental study of the compensation effect could provide information concerning the vibrational constants, interatomic distances and thermal expansion coefficients. Inserting representative numerical figures into (10) demonstrates that $\beta \alpha r_e$ will be in the order of 10^{-4} to 10^{-5} ($^{\circ}\text{K}$) $^{-1}$, whereas $\frac{V_e - \bar{V}}{K}$ will be in the order of 10^3 to 10^5 . The pre-exponential factor can, therefore, vary at most 4 powers of 10. However, it is shown below that for reactions involving more than 1 vibration correspondingly higher variations can be explained.

The basic cause for the compensation law appears to be the anharmonic (exponential) character of the potential energy variation with interatomic distance and a relative invariance of this anharmonicity demonstrating itself in a relation between force constant (or frequency) and dissociation energy.

The relation between frequency factor and activation energy can also be studied by numerical valuation of the partition function using infrared vibrational constants.

If, according to equation (7), the quadratic term

$$G(v) = w_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (11)$$

represents all the vibrational levels correctly (no degenerate vibrations or excited electronic levels) the number of particles with the necessary energy of activation⁹,

$$D_e = \frac{w_e^2}{4w_e x_e} = \frac{w_e}{2} \left(v_D + \frac{1}{2} \right) \quad (12)$$

becomes

$$N_{D_e} = N \cdot \exp \left(- \frac{D_e}{KT} \right) \cdot \left\{ \sum_{v=0}^{v=v_D} \exp \left(- \frac{G(v)}{KT} \right) \right\}^{-1}. \quad (13)$$

In this equation w_e and $w_e x_e$ are the vibrational constants, v is the vibrational quantum number and v_D is the vibrational quantum number corresponding to the level where dissociation takes place.

In order to obtain the specific rate constant k , the fraction N_{D_e}/N would simply have to be multiplied with KT/h , thus

$$k = \frac{KT}{h} \cdot \frac{N_{D_e}}{N}. \quad (14)$$

Apparently, the rate constant k is a complicated function of the temperature¹⁰. It is the usual practice to plot the logarithm of k against $1/T$. The intersection of the tangent of this plot with the ordinate corresponds to the logarithm of the frequency factor $\ln A$, and the slope of the tangent corresponds to the activation energy E_{exp}

$$E_{exp} = -K \frac{d(\ln k)}{d(1/T)} \quad (15)$$

$$\ln A = \ln k - \frac{1}{T} \frac{d \ln k}{d(1/T)}. \quad (16)$$

According to (13), (14), (15) and (16) the activation energy E_{exp} and the logarithm of the frequency factor $\ln A$ are readily obtained:

$$E_{exp} = D_e + KT \left\{ 1 - \frac{\sum_{v=0}^{v=v_D} \frac{G}{KT} \exp \left(- \frac{G}{KT} \right)}{\sum_{v=0}^{v=v_D} \exp \left(- \frac{G}{KT} \right)} \right\} \quad (17)$$

$$\ln A = 1 + \ln \frac{KT}{h} - \ln \frac{\sum_{v=0}^{v=v_D} \exp \left(- \frac{G}{KT} \right)}{\sum_{v=0}^{v=v_D} \frac{G}{KT} \exp \left(- \frac{G}{KT} \right)}. \quad (18)$$

⁹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, p. 100. Princeton: D. Van Nostrand Company, Inc. 1955.

¹⁰ R. E. ROBERTSON, J. chem. Physics 25 (1956) 375.

The activation energy E_{exp} and the logarithm of the frequency factor $\ln A$ are, therefore, functions of the three independent variables T , w_e and v_D or $w_e x_e$ [according to (12) only two of the three variables w_e , v_D , $w_e x_e$ are independent].

Fig. 2 and Fig. 3 were obtained by inserting the following numerical values into equations (17) and (18):

Fig. 2: T = variable, $w_e = 1000 \text{ cm}^{-1}$ $v_D = 10$

Fig. 3: w_e = variable, $T = 500^\circ \text{K}$ $v_D = 10$ (curve a)

v_D = variable, $T = 500^\circ \text{K}$ $w_e = 1000 \text{ cm}^{-1}$
(curve b)

Fig. 2 shows that $\log A$ and E_{exp} vary in the same way with temperature.

In Fig. 3 the logarithm of the frequency factor is plotted against the activation energy. Large values of E_{exp} are connected with large values of $\ln A$ and vice-versa. Equations (17) and (18) are, of course, not rigorous since the quadratic expression

$$G = w_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - w_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

represents the energy levels of an anharmonic oscillator near the equilibrium position only. Equations (17) and (18) do not necessarily lead to a *linear* relation between $\ln A$ and E_{exp} , if w_e or v_D are varied independently. However, $\log A$ increases with E_{exp} . The two vibrational constants determine both, activation energy and partition function and for similar bonds the compensation law is obtained.

The arguments presented in the previous sections suggest that the invariance of the anharmonicity is the cause of the compensation effect. In the following polyatomic reactions will be discussed. The configuration of the reaction complex will now involve a series of n nuclei. Qualitatively one could now explain the compensation effect as a phenomenon inherent in the complication of the process. The more complicated the activation process the more selective will be the reaction path and the smaller will be the required minimum of activation energy and the smaller will be the frequency factor. A configuration n nuclei has $3n-6$ (or $3n-5$ if the molecule is linear) normal modes of vibration. All these modes of vibration contribute in various degrees to the critical energy which has to be accumulated in the space element of the reacting complex.

This idea has been formulated in quantitative terms by a series of authors¹¹. Because of the complexity of the problem very crude approximations were made in these theories.

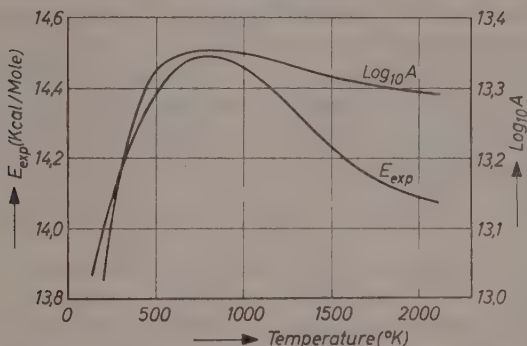


Fig. 2. Experimental activation energy E_{exp} and logarithm of frequency factor $\log A$ as a function of temperature. The curves were calculated from equations (17) and (18) with $w_e = 1000 \text{ cm}^{-1}$ and $v_e = 10$

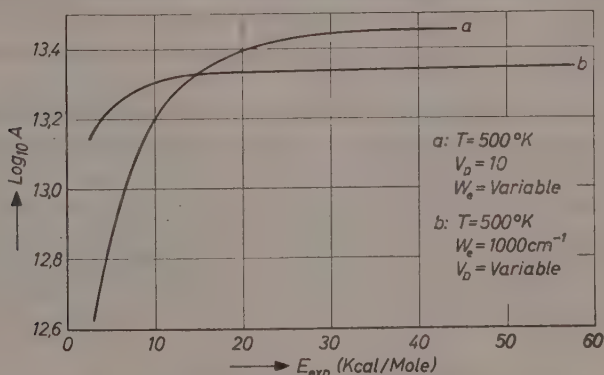


Fig. 3. Logarithm of frequency factor as a function of activation energy. The curves were calculated from equations (17) and (18)

¹¹ C. N. HINSELWOOD, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **113** (1926) 230; R. H. FOWLER and E. K. RIDEAL, *ibid.* A **113** (1927) 570; G. N. LEWIS and D. F. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 1508; C. N. HINSELWOOD, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems. Oxford 1935; O. K. RICE and H. C. RAMSBERGER, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1617; **50** (1928) 617; L. S. KASSEL, J. phys. Chem. **32** (1928) 225; L. S. KASSEL, Kinetics of Homogeneous Gas Reactions. New York: Chemical Catalog Co., Inc. 1932; N. B. SLATER, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **194** (1948) 112; Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **246** (1953) 57.

The most plausible treatment seems to be the one developed by SLATER. However, also SLATER used the non-quantized (classical) harmonic oscillator approximation, and the transition frequency was expressed as a "mean" value of the properly weighted contribution of the normal vibration frequencies.

It seems, however, that a theory based on quantized molecular vibration and the transition state conception could give an even better approximation. Using the harmonic oscillator model and considering only non-degenerate vibrations the rate constant then becomes

$$k = \nu \cdot \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{h\nu_1}{KT} \right) \right\} \cdot \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{h\nu_2}{KT} \right) \right\} \cdots \\ \left\{ \exp \left(-\frac{\varepsilon_1}{KT} \right) \right\} \cdot \left\{ \exp \left(-\frac{\varepsilon_2}{KT} \right) \right\} \cdots \quad (19)$$

where ν is the transition frequency (in special cases equal $\frac{KT}{h}$), $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \cdots$ are the frequencies of the normal vibrations 1, 2, 3 . . . of the reacting complex and where $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \cdots$ are the activation energy contributions of these normal vibrations. If the partition function is considered to be a part of the pre-exponential frequency factor, it is easily seen that the pre-exponential frequency factor increases with increasing ν_1, ν_2, \dots etc.

If large force constants or frequencies ν are connected with large activation energies ε , the compensation law is interpreted in terms of the invariance of potential energy curves for similar bonds.

The activation energy and the frequency factor are rigorously obtained from (19) by differentiation of $\log k$, according to (15) and (16). The exponential terms $\left\{ 1 - \exp \left(-\frac{h\nu_i}{KT} \right) \right\}$ can be approximated by expansion for the cases $h\nu_i > KT$ and $h\nu_i < KT$ to give

$$\exp \left[-\exp \left(-\frac{h\nu_i}{KT} \right) \right] \text{ and } \frac{h\nu_i}{KT}$$

respectively. The expanded forms also show that the frequency factor will increase with increasing values for ν_i . For the dissociation of a diatomic molecule the transition frequency ν is probably close to $\frac{KT}{h}$ and the rate constant becomes for the case $h\nu_1 < KT$

$$k = \frac{KT}{h} \cdot \frac{h\nu_1}{KT} \cdot \exp \left(-\frac{\varepsilon_1}{KT} \right) = \nu_1 \cdot \exp \left(-\frac{\varepsilon_1}{KT} \right).$$

Considering (4) and (5), a large frequency will be connected with a large dissociation energy and a small compensation effect is explained

even in this approximation. Equation (19) shows correctly that the compensation effect becomes more pronounced with increasing number of particles in the reacting complex since more favorable vibrations can then be selected. However, the compensation effect is not inherent in the complication but rather in the relation between force constant and dissociation or activation energy.

The theory outlined above can, for example, be applied to diffusion processes in solids. LAZARUS recently has put forward a theory of solute diffusion in metals¹². The activation energy for diffusion was interpreted in terms of the elastic shear strain energy involved during the jump of the diffusing atom into the imperfection site¹³, and on the basis of a screening effect of the electrons on the energy required to form an imperfection. According to the BORN-MAYER approximation the closed shell repulsion energy varies exponentially with the interatomic distance. A similar exponential relation holds also for the screening of the electrons^{14,15}. A compensation effect for solute diffusion in metals may, therefore, be predicted. Recently it has been shown by SWALIN¹⁶ that newer experimental results, indeed, indicate such a correlation between frequency factor and activation energy.

To a first approximation an interstitial diffusing atom would undergo thermal vibration in much the same manner as a dissociating diatomic molecule [equation (10)] if the lattice atoms are assumed to be rigid, and the potential energy barrier would again be connected to the force constant or frequency ν of this vibration. However, also the lattice atoms will vibrate and superimposed to the described situation the lattice distance r will expand with temperature because of anharmonicity. This thermal expansion leads to a decrease of the potential energy barrier¹⁷

$$U = U_0 + r_0 \alpha T \frac{dU_0}{dr}$$

and the rate constant becomes

$$k = \nu \cdot \exp \left(-\frac{\alpha r_0}{K} \cdot \frac{dU_0}{dr} \right) \cdot \exp \left(-\frac{U_0}{KT} \right). \quad (20)$$

¹² D. LAZARUS, *Physic. Rev.* **93** (1954) 973.

¹³ C. ZENER, *J. appl. Physics* **22** (1951) 372.

¹⁴ N. F. MOTT, *Proc. Cambridge philos. Soc.* **32** (1936) 281.

¹⁵ L. C. R. ALFRED and N. H. MARCH, *Physic. Rev.* **103** (1956) 877.

¹⁶ R. H. SWALIN, *J. appl. Physics* **27** (1956) 554.

¹⁷ N. F. MOTT and R. W. GURNEY, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, p. 34. Oxford: University Press 1953.

If the height of the barrier U_0 at absolute zero varies exponentially with interatomic distance, $U_0 \sim \exp(-\gamma r)$ then $\frac{dU_0}{dr} \sim -\gamma U_0$ and a compensation effect is obtained. This example demonstrates how the compensation effect becomes more pronounced with increasing complexity of the rate process.

Particularly pronounced compensation effects are found in heterogeneous catalysis. Usually catalytic processes involve complicated polynuclear configurations. The chemical bonds involved often have covalent character. This is even true for the bonds between adsorbate and a metal catalyst. Infrared spectra characterizing thermal vibration of adsorbed molecules have recently been observed by EISCHENS and co-workers¹⁸, and others¹⁹. Equation (19) can be used to discuss the compensation effect on the basis of these infrared frequencies.

Apparent or false compensation effects may be observed if the measured rate constant contains unknown concentration terms. In heterogeneous catalysis the concentration of the reacting complexes is often difficult to evaluate and to properly extract from the rate constants.

There are obviously many reactions where no compensation effect is observed. The theory presented above makes proper allowance for these cases and equation (10), for example, shows that the effect is absent if $\beta \propto r_e$ is small or if \bar{S} is large and varies greatly. Also, for a series of similar processes, the activation energy may, therefore, be constant whereas the frequency factor changes and vice-versa. The theory outlined above can, of course, not be applied to reactions controlled by energy transfer or where no thermal equilibrium is established.

As far as gas reactions are concerned there are very few examples known which will fulfill the described conditions for observing the relation between frequency factor and activation energy. One has to keep in mind that this relation will only be established for reactions involving *similar bonds*. A good example is the thermal decomposition of chlorohydrocarbons. Fig. 4 shows a plot of the frequency factor against activation energy for this reaction, according to the data of

¹⁸ R. P. EISCHENS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 782; R. P. EISCHENS, S. A. FRANCIS and W. A. PLISKIN, J. physic. Chem. **60** (1956) 194.

¹⁹ N. SHEPPARD and D. J. C. YATES, Proc. Roy. Soc. [London] **238** (1956) 69.

HOWLETT and BARTON et. al²⁰. It has been shown above (see also N. B. SLATER, reference¹¹) that a complicated molecule undergoing unimolecular dissociation can, to a first approximation, be treated like an imaginary diatomic molecule with a force constant representing the bond to be broken. Using equation (10) one obtains from the slope of the line in Fig. 4:

$$\beta \cdot \alpha \cdot r_e = 5.1 \cdot 10^{-4} (^\circ \text{K}^{-1})$$

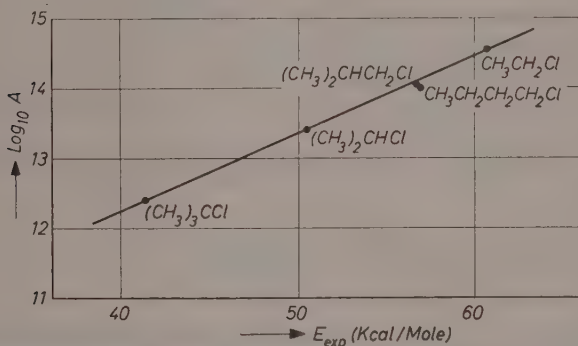


Fig. 4. Relation between frequency factor and activation energy for thermal unimolecular decomposition of chlorohydrocarbons

COTTRELL²¹ gives for a $\text{C}-\text{Cl}$ bond a force constant of $3.6 \cdot 10^5$ dyne \cdot cm^{-1} and a bond energy of 73 kcal/mole or 25,500 cm^{-1} . With these values β becomes according to (3)

$$\beta = 1.9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}.$$

Therefore, one can now estimate very approximately the (formal) thermal expansion coefficient α to be

$$\alpha = 15 \cdot 10^{-5} (^\circ \text{K}^{-1}).$$

The technical literature lists, indeed, values of this order of magnitude, (at temperatures below the melting point) for solid high molecular organic compounds like chlorohydrocarbons.

²⁰ D. R. H. BARTON and R. J. ONYON, *Trans. Faraday Soc.* **45** (1949) 725; D. R. H. BARTON and A. J. HEAD, *ibid.* **46** (1950) 114; D. R. H. BARTON, A. J. HEAD and R. J. WILLIAMS, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 2039; K. E. HOWLETT, *ibid.* **1952**, 4487; **1953**, 945.

²¹ T. L. COTTRELL, *The Strength of Chemical Bonds*, p. 277. London: Butterworths Scientific Publications 1954.

Regarding diffusion in solids, equation (20) shows that a strict relation between activation energy and frequency factor can only be expected under the condition that ν , α , r_0 , and γ do not introduce individual variations in the frequency factor. Since the diffusion coefficient equals

$$D = k \cdot r_0^2 = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_0}{KT}\right) \quad (21)$$

the terms $\nu \cdot r_0^2$ and $\alpha r_0 \gamma$ should then be constant for the series of solids to be compared if a $D_0 - U_0$ relation is to be observed. This condition is obviously almost never fulfilled. However, one can show that the decrease of the energy barrier due to thermal expansion as expressed in equation (20) leads to a modification of the frequency factors in agreement with experiments.

In the conventional expression for the diffusion coefficient²² D_0 equals

$$D_0 = \nu \cdot r_0^2 \quad (22)$$

whereas according to equation (20) D_0 equals

$$D_0 = \nu \cdot r_0^2 \cdot \exp\left(\frac{\alpha r_0 \gamma U_0}{K}\right). \quad (23)$$

Table 1 shows data for the self diffusion coefficient of face centered cubic metals. The vibration frequency ν had been calculated from LINDEMANN's formula

$$\nu = 2.1 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{M \cdot V^{1/3}}} \text{ sec}^{-1} \quad (24)$$

where T_s is the melting temperature ($^{\circ}\text{K}$), M the atomic weight (g/mole) and V the atomic volume (cm^3).

Table 1. Data on self diffusion coefficients for face centered cubic metals

Metal	(cm) r_0	(sec ⁻¹) ν	(cal) U	(cm ² /sec) $D_0 = r_0^2 \nu$	$D_0 = r_0^2 \nu \exp\left(\frac{\alpha r_0^2 \gamma U_0}{K}\right)$ (cm ² /sec)	$D_0 \exp$ (cm ² /sec)
Au	4.070.10 ⁻⁸	2.52.10 ¹²	39360 (a)	0.0042	0.12	0.031 (a)
Cu	3.608.10 ⁻⁸	5.04.10 ¹²	47100 (b)	0.0066	0.42	0.20 (b)
Pb	4.939.10 ⁻⁸	1.36.10 ¹²	24200 (c)	0.0033	0.55	0.28 (c)
Ag	4.078.10 ⁻⁸	3.28.10 ¹²	44090 (d)	0.0055	0.74	0.40 (d)

(a) B. OKKERSE, Physic. Rev. **103** (1956) 1246.

(b) KUPER, LETOW, SLIFKIN, SOUDER and TOMIZUKA, Physic. Rev. **96** (1954) 1224.

(c) N. H. NACHTRIEB and G. S. HANDLER, J. chem. Physics **23** (1955) 1569.

(d) C. T. TOMIZUKA and E. SONDER, Physic. Rev. **103** (1956) 1182.

²² I. LANGMUIR and S. DUSHMAN, Physic. Rev. **20** (1922) 113.

For the calculation of the exponential term of (23) MOTT's value was used for $\gamma = \frac{1}{e}$ with $\varrho = 0.345 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{12}$. Literature values for the linear thermal expansion coefficient α at 20°C were used and experimental activation energy values were inserted for U_0 .

It is seen that the calculated values for D_0 taking into account the thermal variation of the energy barrier, leads to D_0 values only slightly larger than the experimental results. The values increase in the sequence $Au < Cu < Pb < Ag$.

Finally it should be mentioned that no attempt was made in this paper to discuss the various other explanations which have been given for the compensation law. A series of these explanations do not have a rigorous theoretical background. The fact that correlations between energy and entropy change are frequently found for equilibria has been pointed out by various authors. If the activated complex is considered to be in thermodynamic equilibrium with the reacting complex, as it has been assumed in the theory of absolute reaction rates, a kinetic process can be described using an entropy and an enthalpy of activation, and the above treatment leads then immediately to a relation between entropy and enthalpy. This shows that the treatment does not specifically apply to rates but also to equilibria. Explanations for the relation between entropy and enthalpy cannot be given on the basis of thermodynamics but only on the basis of an atomistic viewpoint. In this manner the relation between frequency factor and activation energy (or the relation between entropy and energy of activation) can be explained by similarities in the atomistic structures of the reacting systems.

The Electric Storage Battery Company Rising Sun and Adams Ave.
Philadelphia, Penna.

Untersuchungen an Thermoketten

III. Ergänzende Betrachtungen

Von

ROLF HAASE

(Eingegangen am 9. 11. 57)

Es werden einige Erläuterungen zu den beiden früheren Veröffentlichungen gegeben. Es handelt sich um die Methoden der Bestimmung aller unabhängigen Transportkoeffizienten für eine nicht-isotherme Lösung eines binären, vollständig dissoziierten Elektrolyten und um die Frage des Bezugssystems für die Transportphänomene. Der explizite Zusammenhang des Anfangswertes und Endwertes der Thermokraft einer Thermokette mit dem SORÉT-Koeffizienten, der HITTORFSchen Überföhrungszahl und dem Aktivitätskoeffizienten wird abgeleitet.

Wir betrachten, wie im letzten Teil der ersten Mitteilung¹ und in der zweiten Mitteilung², die Lösung eines einzigen binären, vollständig dissoziierten Elektrolyten. In dieser Lösung seien Gradienten der Temperatur, der Konzentration und des elektrischen Potentials möglich. Dann besagen die phänomenologischen Ansätze I (7) und die ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehungen I (8), daß die Transportvorgänge in der Elektrolytlösung durch sechs unabhängige phänomenologische Koeffizienten beschrieben werden. Diesen sechs Koeffizienten entsprechen sechs experimentell bestimmbaren Größen, die aus sechs unabhängigen Messungen zu gewinnen sind:

1. die Beweglichkeit des Kations (ermittelbar aus elektrischer Leitfähigkeit und Überföhrungszahl),
2. die Beweglichkeit des Anions (ermittelbar aus elektrischer Leitfähigkeit und Überföhrungszahl),
3. der Diffusionskoeffizient des Elektrolyten (ermittelbar aus einem Diffusionsversuch, der nur im Falle *hochverdünnter* Lösungen durch die beiden erstgenannten Experimente ersetzbar ist),

¹ R. HAASE, Z. physik. Chem. Neue Folge 11 (1957) 379. Die Formeln dieser Arbeit werden als „I (. . .)“ zitiert.

² R. HAASE, Z. physik. Chem. Neue Folge 13 (1957) 21.

4. die Wärmeleitfähigkeit der Elektrolytlösung (ermittelbar aus einem Wärmeleitungsversuch, und zwar entweder bei homogener Lösung oder für den stationären Zustand),
5. die (konventionelle) Überführungsentropie des Kations,
6. die (konventionelle) Überführungsentropie des Anions.

Wie früher² gezeigt wurde, läuft die experimentelle Ermittlung der beiden „konventionellen Überführungsentropien“ auf eine Kombination der Messung des Anfangswertes der Thermokraft einer Thermokette, die eine homogene Elektrolytlösung enthält, mit einer zweiten Messung an der gleichen Lösung hinaus. Diese zweite Messung kann entweder in der Bestimmung des stationären Endwertes der Thermokraft der gleichen Thermokette oder in der Ermittlung des Soret-Koeffizienten des betreffenden Elektrolyten bestehen³. Der Ausdruck „konventionelle Überführungsentropie“ ist dabei nicht im Sinne einer willkürlichen Aufspaltung einer für den Elektrolyten geltenden Transportgröße in einzelne Ionenanteile zu verstehen — wie etwa bei der Aufteilung der aus Soret-Koeffizienten ableitbaren Überführungswärme eines Elektrolyten in Ionenüberführungswärmen —, sondern hat eine tiefere physikalische Bedeutung: Die Entropie jedes reinen kondensierten Stoffes, der sich im inneren Gleichgewicht befindet, bzw. die Überführungsentropie der Elektronen in jedem Metall wird am absoluten Nullpunkt gleich Null gesetzt, weil dies der formal einfachste Weg ist, die Gültigkeit des NERNSTschen Wärmetheorems bzw. das Verschwinden der Thermokraft jedes Thermoelementes am absoluten Nullpunkt zu berücksichtigen.

Ein weiterer Punkt, der einer näheren Erläuterung bedarf, betrifft das Bezugssystem für die Transporterscheinungen. Aus der Art der Ableitung unserer Formeln^{1,2} geht hervor, daß die auf einzelne Ionenarten bezüglichen Transportgrößen (Überführungszahlen, Beweglichkeiten, Überführungsentropien) in unseren Gleichungen relativ zum *freien* (d. h. nicht durch Solvation gebundenen) Lösungsmittel zu messen sind, sich also auf die relative Wanderung der solvatisierten Ionen gegenüber den freien Lösungsmittelmolekülen beziehen. Die meisten anderen Autoren legen das *gesamte* Lösungsmittel als Bezugssystem zugrunde. Dies wirkt sich formal so aus, daß bei Einführen dieser anders definierten Transportgrößen in unsere Beziehungen^{1,2} die Terme mit den Solvationszahlen verschwinden. Insbesondere

³ Zwischen den beiden Werten der Thermokraft und dem Soret-Koeffizienten gibt es einen allgemeinen Zusammenhang [siehe Gl. (5)].

erhält man mit dem ersten Bezugssystem die „wahren Überföhrungszahlen“ und mit dem zweiten Bezugssystem die „HITTORFSchen Überföhrungszahlen“. Da es die letzten GröÖen sind, die nach den üblichen Verfahren direkt gemessen werden und sich daher in allen Tabellen finden, während unsere Gleichungen^{1,2} die „wahren“ Überföhrungszahlen enthalten, ist die allgemeine Umrechnungsbeziehung auch für die Auswertung unserer Formeln wichtig⁴.

Aus einer Betrachtung der Massenbilanz für den Vorgang der Elektrolyse läÖt sich ableiten, daÖ folgender Zusammenhang zwischen der wahren Überföhrungszahl t_i und der HITTORFSchen Überföhrungszahl t_i^H für die Ionenart i gilt (wobei der Index $+$ bzw. $-$ das Kation bzw. Anion anzeigt):

$$t_i - t_i^H = z_i v_i L M_1 m, \quad (1)$$

worin L die „elektrolytische Lösungsmittelüberföhrung“ bedeutet:

$$L \equiv \frac{t_+}{z_+} N_+ + \frac{t_-}{z_-} N_-. \quad (2)$$

Hierin ist z_i die elektrochemische Valenz, v_i die Zerfallszahl, N_i die Solvatationszahl der Ionsenorte i , M_1 die Molmasse des Lösungsmittels (gemessen in den zu m reziproken Einheiten) und m die Molarität des Elektrolyten. Aus den beiden Gleichungen folgt die explizite Beziehung⁵:

$$1 - t_i^H = (1 - t_i) (1 - N M_1 m) + v_i N_i M_1 m \quad (3)$$

mit

$$N \equiv v_+ N_+ + v_- N_-. \quad (4)$$

⁴ Die gesamte elektrische Stromdichte, wie sie durch Gl. I (3), I (9) und I (10) definiert wird, ist infolge des praktischen Verschwindens der Raumladung in Leitern unabhängig von der Bezugsgeschwindigkeit (\vec{v}_L), so daÖ sie relativ zu irgendeiner Bezugsebene gemessen werden kann. Wenn man daher die experimentell bestimmte elektrische Leitfähigkeit mit der HITTORFSchen Überföhrungszahl kombiniert, erhält man die Beweglichkeit relativ zur mittleren Geschwindigkeit des gesamten Lösungsmittels („HITTORFSche Beweglichkeit“), während man aus der Leitfähigkeit und der wahren Überföhrungszahl die Beweglichkeit relativ zur Geschwindigkeit der freien Lösungsmittelmoleküle („wahre Beweglichkeit“) findet. Die in der ersten Mitteilung¹ auf S. 381 genannte Voraussetzung $\vec{v}_L = 0$ ist unnötig, falls man nur — wie oben im Haupttext — übereinkommt, die „Überföhrungszahl“ (S. 383) als wahre Überföhrungszahl zu interpretieren und entsprechend die „Überföhrungswärme“ und „Überföhrungsentropie“ (S. 384) bei Elektronen bzw. solvatisierten Ionen relativ zu den Kationen des Kristallgitters bzw. zu den freien Lösungsmittelmolekülen zu messen.

Herrn Dr. J. N. AGAR (Cambridge, England) bin ich für klärende Diskussionen über diese Fragen sehr dankbar.

⁵ R. HAASE, Z. Elektrochem. (im Druck)

Setzen wir Gl. (3) in die Formeln der ersten Mitteilung¹ ein, so erkennen wir, daß in allen unseren Gleichungen, soweit sie direkt meßbare Größen miteinander verknüpfen, die Solvationszahlen herausfallen. Dies wurde am Beispiel der EMK einer isothermen Konzentrationskette mit Überführung schon an anderer Stelle gezeigt⁵. Hier begnügen wir uns mit der entsprechenden Betrachtung an Gl. I (63), die folgende Größen zueinander in Beziehung setzt: die anfängliche Thermokraft ε_{hom} einer Thermokette, die eine anfänglich homogene Elektrolytlösung enthält, die stationäre Thermokraft ε_{stat} derselben Thermokette, den Soret-Koeffizienten s der betreffenden Elektrolytlösung $\left(s \equiv \frac{1}{m} \frac{dm}{dT}\right)$ für den stationären Zustand, wobei T die absolute Temperatur ist), den mittleren praktischen Aktivitätskoeffizienten γ des Elektrolyten und die wahre Überführungszahl t_i derjenigen Ionenart (Index i), für welche die Elektroden der Thermokette reversibel sind. Durch Kombination von Gl. (3) mit Gl. I (63) bei Beachtung von Gl. I (39) gewinnt man in der Tat eine Beziehung, welche die Solvationszahlen nicht mehr enthält und in der die HITTORFSche Überführungszahl t_i^H auftritt:

$$\varepsilon_{stat} - \varepsilon_{hom} = \pm \frac{(\nu_+ + \nu_-) RT s}{\nu_+ \nu_- q \mathfrak{F}} (1 - t_i^H) \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln m} \right)_{T, P} \right]. \quad (5)$$

Hierin bedeutet R die Gaskonstante, \mathfrak{F} die FARADAYSche Konstante, P den Druck und q eine positive rationale Zahl:

$$q \equiv \frac{z_+}{\nu_-} = - \frac{z_-}{\nu_+}. \quad (6)$$

Das obere bzw. untere Vorzeichen in Gl. (5) gilt, wenn die Elektroden der Thermokette für das Kation ($t_i^H = t_+^H$) bzw. für das Anion ($t_i^H = t_-^H$) reversibel sind. Gl. (5), die nur direkt meßbare Größen (ε_{stat} , ε_{hom} , s , t_i^H , γ) miteinander verknüpft, ist mit einer früher⁶ angegebenen Formel identisch. Sie wird später bei der Diskussion unserer Messungen benutzt werden.

Die Änderungen, die sich bei Einführen der HITTORFSchen Überführungszahlen in die Gleichungen der vorigen Mitteilung² ergeben, sind anhand von Gl. (1) und (3) leicht zu übersehen.

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

⁶ R. HAASE, Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 724.

Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Gold-Nickel

Von

A. MÜNSTER und K. SAGEL

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 14. 11. 57)

Zusammenfassung

Entmischungskurve und kritischer Punkt in festem Zustand des Systems Gold-Nickel werden durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Für die kritische Temperatur ergibt sich $t_k = 810,3 \pm 0,7^\circ\text{C}$, für den kritischen Atombruch des Nickels $x_k = 0,706 \pm 0,005$. Die Gestalt der Entmischungskurve weicht charakteristisch von der bei flüssigen Gemischen gefundenen ab, fällt aber bei Darstellung in den reduzierten Koordinaten T/T_k und x/x_k praktisch mit der für das im gleichen Gitter kristallisierende System *Al-Zn* zusammen. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß man auch für den festen Zustand ein Theorem der übereinstimmenden Zustände formulieren kann.

I. Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ haben wir über eine Neubestimmung der Entmischungskurve des Systems Aluminium-Zink mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen berichtet. Dabei hat sich gezeigt, daß die Form der Entmischungskurve in der Umgebung des kritischen Punktes sich charakteristisch unterscheidet von der, die man bei flüssigen Gemischen findet (vgl. etwa²⁻⁹). Im letzteren Falle läßt sich die

¹ A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 296.

² B. H. ZIMM, J. physic. Colloid Chem. **54** (1950) 1306.

³ R. W. ROWDEN und O. K. RICE, J. chem. Physics **19** (1951) 1423.

⁴ R. W. ROWDEN und O. K. RICE, Comptes Rendus 2^e Réunion „Change-ments de Phases“, Paris 1952.

⁵ D. ATACK und O. K. RICE, Discuss. Faraday Soc. **15** (1953) 210.

⁶ O. K. RICE und D. ATACK, J. chem. Physics **22** (1954) 382.

⁷ O. K. RICE, J. chem. Physics **23** (1955) 164.

⁸ R. GOPAL und O. K. RICE, J. chem. Physics **23** (1955) 2428.

⁹ F. KOHLER und O. K. RICE, J. chem. Physics **26** (1957) 1614.

Entmischungskurve über einen Bereich von mehr als 10 Mol-% durch die VAN LAAR-GUGGENHEIMSche Formel^{10,11}

$$(T_k - T) = C \cdot (x_k - x)^3 \quad (1)$$

(T_k = abs. kritische Temperatur, x_k = kritischer Molenbruch, C = Konstante) darstellen. In der unmittelbaren Nachbarschaft des kritischen Punktes ist der Verlauf noch flacher, vielleicht sogar horizontal. Im Gegensatz dazu ist bei Aluminium-Zink Gl. (1) nur über einen Bereich von 2,5 Atom-% brauchbar, was physikalisch bedeutungslos ist. Der Verlauf der Kurve läßt eine Abflachung oder ein horizontales Stück in der Nähe des kritischen Punktes äußerst unwahrscheinlich erscheinen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß hier der Unterschied in der molekularen Struktur flüssiger und fester Systeme eine entscheidende Rolle spielt. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Untersuchung weiterer binärer Legierungen, die eine Mischungslücke mit kritischem Punkt besitzen, in Angriff genommen. Im folgenden berichten wir über Messungen zu dem System Gold-Nickel.

Das Phasendiagramm dieses Systems ist zuerst aus mikroskopischen Untersuchungen an abgeschreckten Proben konstruiert worden¹²⁻¹⁴. Die Deutung der Gefügebilder war jedoch ziemlich umstritten. Durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit¹⁵ sowie röntgenographische^{16,17}, magnetische¹⁸ und elektrochemische¹⁹ Untersuchungen ist dann die Gestalt der Entmischungskurve in großen Zügen festgelegt worden. Über den genauen Verlauf, zumal in der Umgebung des kritischen Punktes, bestand jedoch erhebliche Unsicherheit, auf die neuerdings COHEN u. Mitarb.¹⁹ im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen nachdrücklich hingewiesen haben. Ferner finden sich in der Literatur^{16,17,21} verschiedentlich Angaben über

¹⁰ J. J. VAN LAAR, Die Zustandsgleichung, Leipzig 1924.

¹¹ E. A. GUGGENHEIM, J. chem. Physics **13** (1945) 252.

¹² W. FRAENKEL und A. STERN, Z. anorg. Chem. **166** (1927) 161.

¹³ H. HAFNER, Dissertation, Freiberg 1927.

¹⁴ W. HEIKE und H. KESSNER, Z. anorg. Chem. **182** (1929) 272.

¹⁵ G. GRUBE und F. VAUPEL, Z. physik. Chem., Bodenstein-Festband **187** (1931).

¹⁶ W. KÖSTER und W. DANNÖHL, Z. Metallkunde **28** (1936) 248.

¹⁷ E. M. WISE, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. **83** (1939) 384.

¹⁸ W. GERLACH, Z. Metallkunde **40** (1949) 231.

¹⁹ L. L. SEIGLE, M. COHEN und B. L. AVERBACH, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. **194** (1952) 1320.

²⁰ A. WESTGREN und W. EKMAN, Ref. J. Just, Metals **50** (1932) 477.

²¹ J. NYSTRÖM, Acta Metallurgica **3** (1955) 182.

röntgenographischen Nachweis von weiteren Phasen im Gebiet der Mischungslücke. Im Zusammenhang mit der oben erörterten Fragestellung wie auch im Hinblick auf die neueren thermodynamischen^{19,21-23} und röntgenographischen²⁴ Untersuchungen und die daraus gezogenen Folgerungen erschien es daher notwendig, zunächst einmal das Phasendiagramm des festen Zustandes möglichst genau zu bestimmen.

II. Stoffe und Meßmethoden

Als Ausgangsmaterialien dienten spektroskopisch reines Nickel der Fa. Johnson, Matthey and Co., London (Reinheitsgrad $> 99,999\%$) und physikalisch reines Gold der Fa. Heraeus Platinschmelze, Hanau, (Reinheitsgrad $\geq 99,99\%$). Die Legierungen wurden von der letzteren Firma hergestellt. Die Analysen der für die Messungen verwendeten drahtförmigen Proben wurde im Forschungsinstitut und Probieramt für Edelmetalle, Schwäbisch-Gmünd, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Einige Analysen der untersuchten Proben*
Die Gold- und Nickelgehalte wurden getrennt analytisch bestimmt

Leg.-Nr.	Gehalte in Gew.-%	
	Nickel	Gold
1	10,0 ₁	89,9 ₅
2	20,1 ₀	79,8 ₅
3	25,0 ₅	74,9 ₆
4	30,1 ₂	69,0 ₉
5	32,9 ₆	67,0 ₉
6	36,1 ₀	63,9 ₁
7	39,0 ₁	61,0 ₀
8	42,0 ₀	57,9 ₇

Zur Bestimmung der Entmischungstemperaturen wurde wieder die Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Methode der Strom-Spannungskompensation benutzt. Der an Normalwiderständen bestimmte durchschnittliche Fehler der Leitfähigkeitsmessung betrug 0,02%. Für die daraus berechneten spezifischen Widerstände der Proben beträgt wegen der Unsicherheit der geometrischen Faktoren der durchschnittliche Fehler 0,3–0,4%.

²² W. DESORBO, *Acta Metallurgica* 3 (1955) 227.

²³ R. A. ORIANI, *Acta Metallurgica* 3 (1955) 232.

²⁴ B. L. AVERBACH, P. A. FLINN und M. COHEN, *Acta Metallurgica* 2 (1954) 92.

Für die Messungen wurde ein Röhrenofen mit einem Quarzrohr von 70 cm Länge verwendet. Die Heizzone des Ofens hatte etwa die dreifache Länge des Probenhalters, um örtliche Konstanz der Temperatur zu gewährleisten. Der Probenhalter bestand aus einem Nickelblock von 12 cm Länge mit rechteckigem Querschnitt. Er konnte jeweils zwei Meßproben aufnehmen. Die Probenenden waren durch keramische Bauelemente, die auch die aus Stahldraht bestehenden Potential- und Stromleitungen enthielten, fest auf den Probenhalter montiert.

Zur Messung und Regelung der Temperatur wurden geeichte Platin-Platinrhodium-Thermoelemente verwendet, deren Heißlöstellen in kleinen Bohrungen innerhalb des Nickelträgers untergebracht waren. Die mit einem Kompensator erreichte Genauigkeit der Temperaturmessung betrug $\pm 0,3\text{--}0,4^\circ\text{C}$. Die Regelung der Temperatur erfolgte mit der früher¹ beschriebenen Anordnung. Die Temperaturkonstanz im Bereiche der Messungen ($700\text{--}900^\circ\text{C}$) betrug über mehrere Stunden $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Die Durchführung der Messungen erfolgte in der Weise, daß die Proben in dem auf 10^{-4} Torr evakuierten Ofen zunächst auf 900°C erhitzt und bei dieser Temperatur 6–8 Stunden gehalten wurden. Dann wurde stufenweise bis auf 700°C abgekühlt und stufenweise wieder aufgeheizt. Auf jeder Stufe wurde die Temperatur konstant gehalten, bis keine Widerstandsänderung mehr zu beobachten war. Die zur Erreichung des konstanten Wertes erforderliche Zeit betrug im allgemeinen 2–3 Stunden, in der unmittelbaren Nähe der Entmischungskurve jedoch 4–6 Stunden.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden als DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen teils in einer Hochtemperatur-Kamera, teils an abgeschreckten Proben ausgeführt. Für alle Aufnahmen wurde Co-K_α -Strahlung verwendet.

III. Ergebnisse

Der gemessene Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand und der Temperatur ist für eine Anzahl von Legierungen in Abb. 1 dargestellt.

Im allgemeinen fallen die beim Abkühlen und Wiederaufheizen gemessenen Widerstandswerte zusammen, was unmittelbar die Einstellung des Gleichgewichtes beweist. Bei einigen Legierungen lagen die beim Wiederaufheizen erhaltenen Werte tiefer als die beim ersten

Abkühlen gemessenen. In diesen Fällen wurde noch eine zweite stufenweise Abkühlung durchgeführt. Die dabei gemessenen Werte

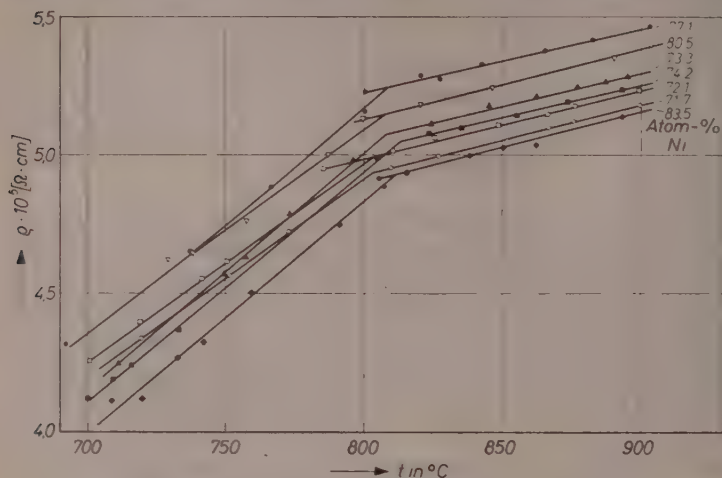


Abb. 1. Widerstands-Temperaturkurven des Systems $Au-Ni$

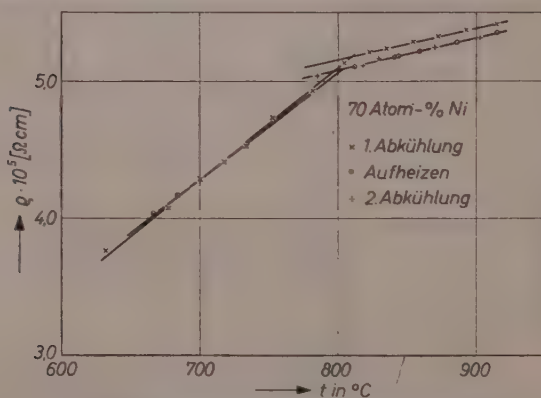


Abb. 2. Widerstands-Temperaturkurve einer Legierung mit 70 Atom-% Ni

stimmten mit den beim Aufheizen erhaltenen gut überein. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 2.

Der an dem System Aluminium-Zink¹ beobachtete Unterkühlungseffekt tritt auch hier durchweg auf. Darüber hinaus verläuft jedoch

die Einstellung des Gleichgewichtes beim System Gold-Nickel merklich langsamer.

Die Umwandlungstemperatur einer Legierung gibt sich durch einen Knick der Widerstand-Temperatur-Kurve zu erkennen. Die mittleren Fehler der Umwandlungstemperaturen wurden nach dem früher¹ angegebenen Verfahren ermittelt. Sie liegen zwischen $\pm 0,4^\circ$ und $\pm 1,0^\circ\text{C}$. Im Durchschnitt über alle Meßtemperaturen hat man also etwa $\pm 0,7^\circ\text{C}$.

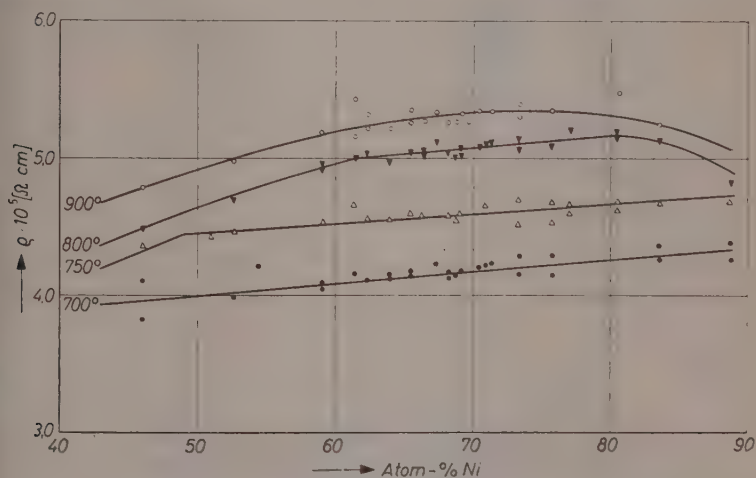


Abb. 3. Widerstands-Isothermen des Systems *Au-Ni*

In Abb. 3 sind einige der aus den Widerstand-Temperatur-Kurven konstruierten Widerstand-Konzentration-Isothermen dargestellt.

Auch in dieser Darstellung sind die Umwandlungspunkte Knickpunkte in den Kurven, die weitere Werte für die Umwandlungstemperaturen liefern. Dieselben sind naturgemäß weniger genau.

Die aus diesen Messungen bestimmte Entmischungskurve ist, zusammen mit den Daten früherer Autoren, in Abb. 4 dargestellt.

Man sieht, daß unsere Werte mit der Mehrzahl der älteren Daten gut übereinstimmen. Erhebliche Abweichungen liegen vor gegenüber den nach der gleichen Methode erhaltenen Resultaten von GRUBE und VAUPEL¹⁵ und zwei Meßpunkten von COHEN u. Mitarb.¹⁹. Im ersten Falle dürfte die Diskrepanz auf der Verwendung reinerer Metalle und verbesserter Meßmethoden sowie auf der Tatsache, daß

GRUBE und VAUPEL nur Werte bei einmaligem Aufheizen gemessen haben, beruhen. Für die zweite Abweichung können wir eine sichere Erklärung nicht geben. Vielleicht spielt dabei die von COHEN u. Mitarb.¹⁹ beobachtete Änderung der Zusammensetzung der Elektroden während der Messung eine Rolle.

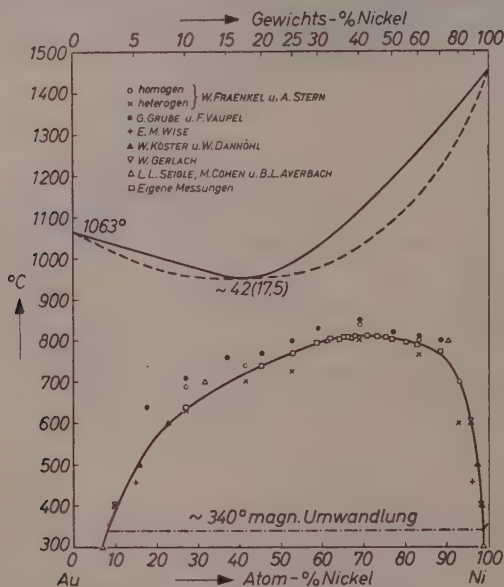


Abb. 4. Entmischungskurve des Systems Au-Ni

Abb. 5 zeigt den Verlauf der Entmischungskurve in der Umgebung des kritischen Punktes in vergrößertem Maßstab.

Die Röntgendiagramme, auf deren Wiedergabe wir verzichten, zeigen in den meisten Fällen ausschließlich die Reflexe der koexistierenden Phasen. Bei einigen Proben wurden zusätzliche Linien beobachtet, die jedoch einwandfrei als solche des Nickeloxys identifiziert werden konnten.

IV. Diskussion

Auf Grund der angeführten experimentellen Resultate halten wir das in Abb. 4 dargestellte Phasendiagramm, soweit es sich auf den festen Zustand bezieht, für gesichert. Als Wert der kritischen Daten erhalten wir

$$t_k = 810,3 \pm 0,7^\circ\text{C}, \quad x_k = 0,706 \pm 0,005. \quad (2)$$

Damit sind nicht nur die älteren Angaben über das Auftreten weiterer Phasen im Gebiet der Mischungslücke, sondern auch die von COHEN u. Mitarb.²⁰ offengelassene Möglichkeit einer Phasenumwandlung bei 850°C widerlegt.

Bei der Betrachtung der Abb. 5 fällt sofort die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs mit der entsprechenden Darstellung für das System Aluminium-Zink auf. Dieselbe wird noch deutlicher, wenn man die experimentellen Daten in ein der Gl. (1) entsprechendes Diagramm einträgt (Abb. 6).

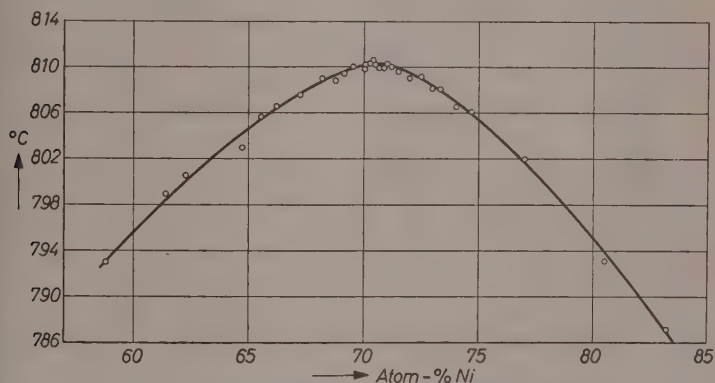


Abb. 5. Entmischungskurve des Systems $Au-Ni$ in der Nähe des kritischen Punktes

Man sieht, daß in beiden Fällen Gl. (1) nur über einen physikalisch bedeutungslosen Bereich der Konzentrationen gilt und daß ein flacher oder gar horizontaler Kurvenverlauf in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes nach dem Verlauf der Kurven in beiden Fällen praktisch ausgeschlossen werden kann. Zum Vergleich ist ein für flüssige Gemische typisches Diagramm (Tetrachlorkohlenstoff-Perfluoromethylcyclohexan) dargestellt. Die charakteristischen Unterschiede sind deutlich zu erkennen.

In der früheren Arbeit¹ haben wir bemerkt, daß die Anwendung der FUCHSSchen Theorie der festen Lösungen auf das System Aluminium-Zink ein „Theorem der übereinstimmenden Zustände“ voraussetzt. Dasselbe besagt in dem hier interessierenden Zusammenhang, daß bei binären festen Lösungen die Gestalt der Entmischungskurve (sofern dieselbe einen kritischen Punkt besitzt) in den reduzierten Koordinaten T/T_k und x/x_k nur vom Gittertyp abhängt. Da

das System Gold-Nickel in dem gleichen Gitter (kubisch-flächenzentriert) kristallisiert wie Aluminium-Zink in dem Bereich der früher untersuchten Mischungslücke, andererseits die kritische Temperatur im ersten Falle um ca. 460°C höher, die kritische Konzentration um ca. 10 Atom-% niedriger liegt, bieten unsere Messungen eine günstige Möglichkeit zur Prüfung der erwähnten Hypothese. In Abb. 7 sind die Daten der Abb. 6 in den reduzierten Koordinaten T/T_k und x/x_k dargestellt.

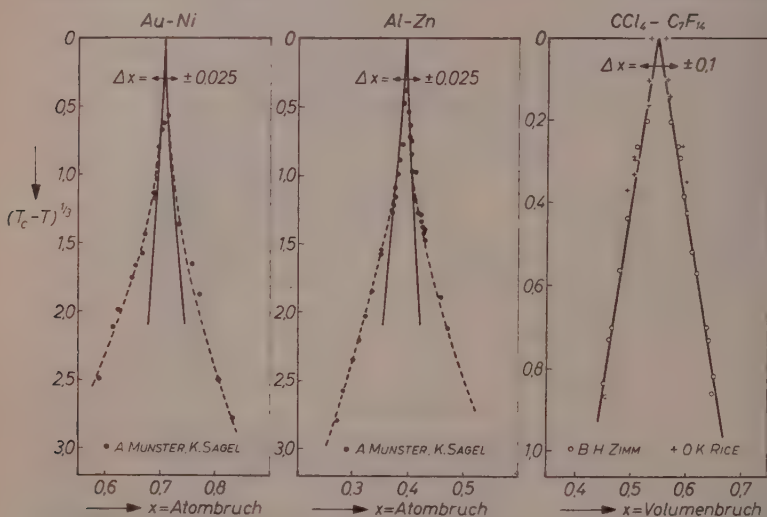


Abb. 6. Entmischungskurven binärer Systeme in der Nähe des kritischen Punktes. Δx = Gültigkeitsbereich der kubischen Approximation

Man sieht, daß die Kurven für die beiden festen Lösungen sich tatsächlich über einen weiten Bereich praktisch decken, während die Kurve für das flüssige Gemisch einen völlig andersartigen Verlauf zeigt. Es erscheint danach nicht unwahrscheinlich, daß man auch für feste Lösungen ein Theorem der übereinstimmenden Zustände formulieren kann. Die Abgrenzung desselben erfordert indessen weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen.

Nach dem Ergebnis der Abb. 7 ist es naturgemäß möglich, auch die Messungen an Gold-Nickel formal mit Hilfe der FUCHSSchen Theorie und der zusätzlichen Annahme eines temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameters zu interpretieren. Nach den neueren

thermodynamischen Messungen^{19,21-23} sind jedoch im System Gold-Nickel die Abweichungen von der KOPP-NEUMANNschen Regel und der Zusatzterm der Mischungsentropie so groß, daß es fraglich erscheint, ob eine Anwendung der FUCHSSchen Theorie hier gerechtfertigt ist. Ferner ist der aus der Untersuchung der diffusen Streuung von COHEN u. Mitarb.²⁴ gezogene Schluß, daß im System Gold-Nickel keine *cluster*-Bildung, sondern Nahordnung im engeren Sinne auftritt,

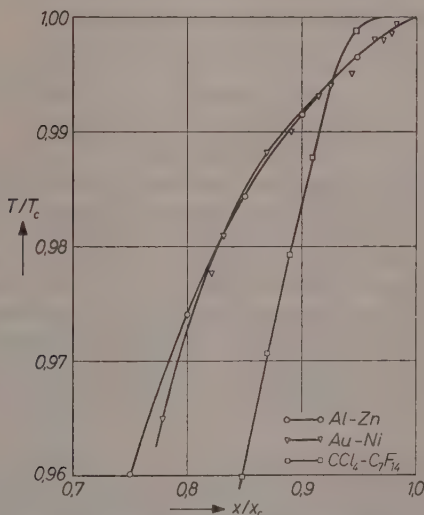


Abb. 7. Entmischungskurven binärer Systeme in reduzierten Koordinaten

völlig unvereinbar mit der FUCHSSchen Theorie. Wir ziehen es daher vor, die Frage der theoretischen Deutung der Entmischungskurve bis zum Abschluß weiterer Untersuchungen zurückzustellen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit haben wir der Fa. Heraeus-Platinschmelze, Hanau, insbesondere Herrn Dr. DURER, und dem Forschungsinstitut und Probieramt für Edelmetalle, insbesondere Herrn Prof. RAUB, zu danken. Für Hilfe bei der Durchführung der Messungen danken wir Herrn KOPPE.

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG., Frankfurt (Main)

The X-Irradiation of Aqueous Methanol Solutions

Part I. Reactions in H_2O

By

J. H. BAXENDALE and G. HUGHES

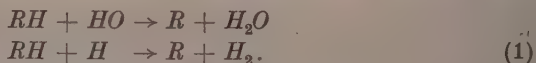
With 3 figures

(Received 18. 11. 57)

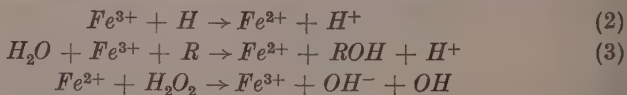
Summary (Part I)

The kinetics of oxidation of aqueous methanol to formaldehyde by X-rays in the presence of $Fe(III)$, $Cu(II)$ and benzoquinone have been investigated. They enable values of the primary yields $G_w(H)$, $G_w(HO)$, $G_w(H_2)$ and $G_w(H_2O_2)$ to be calculated and also the relative rates of reaction of methanol, $Fe(III)$, $Cu(II)$ and benzoquinone with hydrogen atoms. High solute concentrations affect the primary yields and it is found that (i) $G_w(H_2)$ is decreased by $Fe(III)$, by $Cu(II)$ and by benzoquinone but that their relative efficiencies do not parallel their rates of reaction with hydrogen atoms, (ii) $G_w(H_2O_2)$ is decreased by methanol but is unaffected by benzoquinone, and (iii) $G_w(H)$ is decreased by $Fe(III)$ and by $Cu(II)$.

The effects of ionising radiations on aqueous solutions are usually interpreted in terms of the formation of the primary products, H , HO , H_2 and H_2O_2 . In the presence of an oxidisable organic solute RH , the major products at low conversions in anaerobic conditions can usually be explained by the occurrence in the first place of the reactions:



In the presence of oxidising agents such as Fe^{3+} or Cu^{2+} it has been shown^{1,2,3} that the following reactions are important:



¹ BAXENDALE and SMITHIES, J. chem. Physics **23** (1955) 604; Experientia [Basel] **11** (1955) 346.

² BAXENDALE and SMITHIES, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 242.

³ HART, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 5786.

Analogous reactions occur with Cu^{2+} which, when Fe^{3+} is also present, give Fe^{2+} as a final product.

If we denote the yields per 100 e. v. absorbed by G , it is readily shown that, provided the primary yields G_w are not affected by change in solute concentrations, the yields of the products, H_2 , ROH and Fe^{2+} are given by:

$$\begin{aligned} G(H_2) &= G_w(H_2) + G_w(H) \\ G(ROH) &= G_w(HO) + G_w(H_2O_2) + \alpha G_w(H) \\ G(Fe^{2+}) &= G_w(HO) + G_w(H) \end{aligned}$$

where $\alpha = k_1(RH)/[k_2(Fe^{3+}) + k_1(RH)]$ i. e. the fraction of hydrogen atoms reacting with RH in the competing reactions (1) and (2). These equations have been shown to hold when RH is formic acid² and values of the primary yields and of k_1/k_2 have been obtained. Some preliminary observations on other organic compounds have been made² and we now report a more detailed study of methanol solutions.

Experimental

Materials: The treatment of the water used to make up solutions has been described previously². Deuterium oxide (99.7%) was purified by distillation from alkaline permanganate. Methanol of A. R. grade was fractionally distilled from dinitrophenylhydrazine. Ferric and cupric solutions were made up using A. R. ferric alum and copper sulphate. Benzoquinone was purified by low temperature sublimation.

Analyses: Ferric ion concentrations were determined by absorption at 303 $m\mu$, ferrous ion concentrations by reduction of ferric tri-orthophenanthroline², formaldehyde by chromotropic acid⁴ and hydrogen peroxide by iodide + molybdate⁵. Benzoquinone was found to interfere with the formaldehyde and hydrogen peroxide determinations but experiments showed that it could be extracted with chloroform without affecting the aldehyde and peroxide concentrations.

Gas measurements were made on a burette as described previously² and mass spectrometric analyses were made on each sample.

Irradiation Apparatus: The source of radiation was a Siemens 200 kV constant potential unit run at 190 kV with a maximum current of 12 m. a. The beam was unfiltered except for a 0.66 mm

⁴ BRICKES and JOHNSON, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17 (1945) 400.

⁵ HOCHANDEL, J. physic. Colloid Chem. 56 (1952) 587.

aluminium protection plate. Irradiations were carried out at $22 \pm 0.5^\circ \text{C}$, on either 250 cc of solution in a 750 cc flask, or 40 cc of solution (25 cc when D_2O was used as solvent) in cylindrical vessels of 100 cc capacity. The deaeration procedure used has been described previously².

Dose Measurements: The energy absorbed by the reaction mixtures was obtained by irradiating simultaneously three tubes containing aerated 10^{-3} M ferrous sulphate solution in 0.8 N sulphuric acid. The relative doses given to the reaction mixture and tubes of ferrous sulphate solution were obtained by a calibration using ferrous sulphate solution in the reaction flask. It was observed in the present work that there was sufficient soft component in the radiation to give an appreciable difference in absorption between 0.1 N and 0.8 N H_2SO_4 , and since all reaction mixtures were 0.1 N in H_2SO_4 the above calibration was done with 10^{-3} M ferrous sulphate in 0.1 N H_2SO_4 in the reaction flask. The yield for the ferrous sulphate dosimeter in 0.1 N H_2SO_4 was taken to be 15.6, although there are indications that it is a few per cent below this⁶. Increases in absorption due to the metal ions in solution become noticeable at about 0.01 M Fe^{3+} or Cu^{2+} , and the energies absorbed by such solutions were assumed to be the same as similar solutions containing sulphate at the same concentration but with Zn^{2+} instead of Fe^{3+} or Cu^{2+} . These zinc solutions were used as calibrating solutions in the reaction vessels, it being assumed that Zn^{2+} has no effect on the yield of the ferrous sulphate dosimeter solution. Calculations from the relative absorptions of 0.1 N and 0.8 N H_2SO_4 indicate that the radiation absorbed is the equivalent of about 50 kV monochromatic radiation. In the light of these experiments previous yields reported by us² at metal ion concentrations below 10^{-3} M should be higher by a factor of 1.15, and at 0.02, 0.05, and 0.1 M the correcting factors are 1.09, 1.02 and 0.90 respectively.

Results

On the basis of the above reaction scheme the only products of the irradiation of aqueous solutions of methanol containing Cu^{2+} and/or Fe^{3+} should be formaldehyde, hydrogen and Fe^{2+} . We have found this to be so up to 1.0 M methanol. Beyond this concentration, carbon monoxide and methane appear in the gaseous products as has been found previously.

⁶ HAYBITTLE, SAUNDERS and SWALLOW, *J. chem. Physics* **25** (1956) 1213.

High Hydrogen Yields: Table I gives some yields for Fe^{3+} and methanol concentrations 0.5 to $5 \cdot 10^{-3}$ M and 0.02 to 1.0 M respectively. The oxidation-reduction balances are good i. e. $2G(H_2) + G(Fe^{2+}) = 2G(CH_2O)$ which is an indication that there are no other products.

Table 1. *Yields in solutions of methanol and Fe(III) containing 0.1 N H_2SO_4 . Dose rate ca. $5 \cdot 10^{19}$ ev/1/min. Total Dose ca. 10^{21} ev/1*

$(MeOH) \cdot 10^2$	$[Fe(III)] \cdot 10^3$	$G(H_2)$	$G(Fe^{2+})$	$G(CH_2O)$
10.0	1.00	3.94	6.11	6.85
10.0*	1.00	3.98	6.19	6.62
10.0**	0.50	4.03	6.05	6.70
8.0	1.0	—	6.14	6.65
2.0	5.0	2.56	6.14	—
2.0	1.0	3.93	6.14	6.73

* Total dose doubled

** Dose rate halved

It will be noted that over this range $G(Fe^{2+})$, $G(H_2)$ and $G(CH_2O)$ are constant. Also doubling the dose and dose rate has no effect on the yields indicating the absence of secondary reactions. The decrease in $G(H_2)$ at the highest ratio of $(Fe^{3+})/(MeOH)$ is evidence of the intrusion of the $Fe^{3+} + H$ reaction as described above. On this interpretation the limiting value of $G(H_2)$ at the lower ratios of $(Fe^{3+})/(MeOH)$ (i. e. $\alpha \rightarrow 1$) shown by these experiments is equal to $G_w(H) + G_w(H_2)$ and that for $G(HCHO)$ gives $G_w(H) + G_w(OH) + G_w(H_2O_2)$. These results give

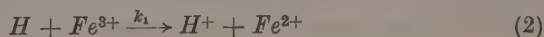
$$G_w(H) + G_w(H_2) = 3.97 \pm 0.06$$

$$G_w(H) + G_w(OH) + G_w(H_2O_2) = 6.71 \pm 0.17$$

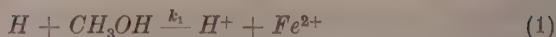
$$G_w(H) + G_w(HO) = 6.13 \pm 0.06$$

Intermediate Hydrogen Yields: The results in Table I show that $G(H_2)$ begins to decrease when the ratio $(Fe^{3+})/(MeOH)$ exceeds 0.05. Observations at even higher values of this ratio are given in Table 2. Again reasonably good oxidation balances are obtained and there is a gradual decrease in $G(H_2)$ as $(Fe^{3+})/(MeOH)$ increases. Another feature of the results is that $G(Fe^{2+})$ is not constant and is generally less than the value previously obtained in Table I. This is discussed fully below and it will be assumed for the moment that it does not affect the following analysis of the variation in $G(H_2)$.

The decrease in $G(H_2)$ is accounted for by an increase in the extent of the reaction



at the expense of



Assuming that these are the only reactions of hydrogen atoms and that the primary yields are not affected by the change of solute concentrations, then

$$G(H_2) = G_w(H_2) + \alpha G_w(H)$$

where

$$\alpha = k_1(MeOH)/[k_2(Fe^{3+}) + k_1(MeOH)]$$

or

$$1/[G(H_2) - G_w(H_2)] = 1/G_w(H) + k_2(Fe^{3+})/k_1(MeOH) \cdot G_w(H) \quad (I)$$

Using the results in Table 2 and the value of $G_w(H_2) = 0.64$, which is justified subsequently, this expression has been plotted in Fig. 1. It will be seen that there is good agreement and the straight line gives $k_1/k_2 = 0.48$ and $G_w(H) = 3.3$.

Table 2. Range of intermediate hydrogen yields in methanol and $Fe(III)$ solution in 0.1 N H_2SO_4
Doses and dose rate as in Table 1.

$(MeOH) \cdot 10^3$	$[Fe(III)] \cdot 10^3$	$G(H_2)$	$G(Fe^{2+})$	$C(CH_2O)$
5.00	1.00	3.15	5.85	5.89
2.00	0.80	2.30	5.35	4.85
2.00	1.00	2.20	5.09	4.51
2.00	2.00	1.75	5.55	4.27
2.00	3.00	1.45	5.55	4.05
2.00	5.00	1.11	5.79	3.76

Cu^{2+} is more effective than Fe^{3+} in decreasing $G(H_2)$ as is shown by the observations recorded in Table 3. This confirms the earlier observation of BAXENDALE and SMITHIES² that the reaction



is faster than the corresponding Fe^{3+} reaction. The results are plotted in Fig. 1 in the same way as those of Table 2. The straight line gives $k_1/k_4 = 0.030$.

The effect of temperature on these rate constant values has been obtained by similar measurements at $7 \pm 3^\circ C$. These are also plotted according to the above equation in Fig. 1, where it will be seen that for Cu^{2+} the points are indistinguishable from those at $22^\circ C$ i. e.

k_1/k_4 is temperature independent, whereas k_1/k_2 increases to 0.72 from 0.48.

Throughout the above treatment we have assumed that the metal ions react as the simple solvated species Cu^{2+} and Fe^{3+} . However, in these solutions there are also present the ion pairs $\text{Cu}^{2+}\text{SO}_4^-$, $\text{Fe}^{3+}\text{HSO}_4^-$,

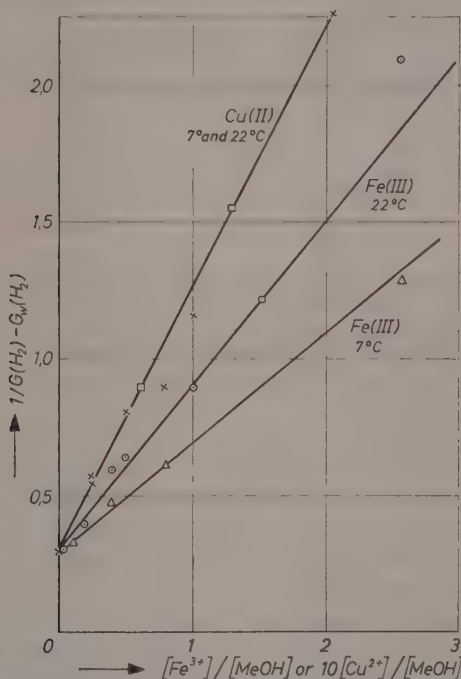


Fig. 1. Plot of hydrogen yields according to equation I

$\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$ and $\text{Fe}_2^{6+}(\text{OH})_2^{2-}$ any of which could react in addition to the simple ion. We can rule out the dimeric species since this would not give the linear variation of rate with Fe(III) concentration which is observed. For the rest we can calculate the amounts present in the dilute solutions used above, from their reported formation constants. Thus at 25°C in 10^{-3} M Fe(III) solutions in 0.1 N H_2SO_4 , there is present 12.4% Fe^{3+} , 32% $\text{Fe}^{3+}\text{HSO}_4^-$, 55% $\text{Fe}^{3+}\text{SO}_4^-$ and 0.6% $\text{Fe}^{3+}\text{OH}^-$. The Cu(II) solutions contain 67% as $\text{Cu}^{2+}\text{SO}_4^-$.

We have insufficient data to calculate how much each of these species contribute to the observed rate constants in each case, nor

is there enough information available to estimate how far the effect of temperature on the rate constants is due to changes in the amounts of the different species with temperature.

Table 3. *Range of intermediate hydrogen yields in methanol + $5 \cdot 10^{-4}$ Fe(III) + Cu(II) solutions in 0.1 N H₂SO₄*
Doses and dose rate as in Table 1

$(MeOH) \cdot 10^2$	$[Cu(II)] \cdot 10^3$	$G(H_2)$	$G(Fe^{2+})$	$G(CH_2O)$
20.0	5.0	2.44	5.94	5.45
2.00	0.50	2.39	5.96	5.22
2.00	1.00	1.87	6.02	4.67
2.00	2.00	1.50	6.38	4.54
2.00	4.00	1.08	6.15	4.03

Table 4. *Yields in methanol + Fe²⁺ containing $4 \cdot 10^{-4}$ Fe(III) in 0.1 N H₂SO₄*
Dose rate ca $3 \cdot 10^{19}$ ev/1/min

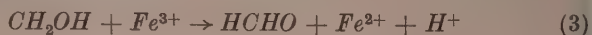
$(MeOH) \cdot 10^2$	$(Fe^{2+}) \cdot 10^3$	$G(H_2)$	$G(Fe^{2+})$	$G(CH_2O)$
10.0	1.0	—	5.68	—
10.0	2.5	—	5.20	—
6.0	2.0	4.03	4.76	5.98
10.0	5.0	—	4.45	—
2.0	2.0	3.78	3.38	5.11
2.0*	4.0	3.88	2.40	4.64
2.0*	7.5	3.68	0.98	3.86

* Dose rate ca. $8 \cdot 10^{19}$ ev/1/min.

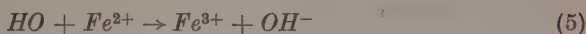
Low Ferrous Ion Yields: The lower $G(Fe^{2+})$ observed in the experiments of Table 2 indicate that other reactions must occur in addition to those considered so far. Table 4 shows the greater effect on $G(Fe^{2+})$ of having Fe^{2+} present initially with Fe^{3+} and methanol. Here again good oxidation balances are obtained and the values of $G(H_2)$ are high indicating that the reaction of H with Fe^{3+} is not appreciable. The decrease in $G(Fe^{2+})$ can be seen to depend on the ratio $(Fe^{2+})/(MeOH)$ which suggests that Fe^{2+} is being removed by a species which also reacts with methanol. The possible reaction



in competition with



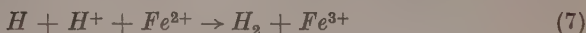
would not satisfy this requirement, but either



competing with



or



competing with



fit the results in Table 3 quantitatively.

Thus reactions (5) and (6) occurring with (1) and (3) lead to the following expression

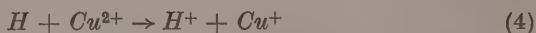
$$\begin{aligned} 1/[G_w(H) + G_w(HO) - G(Fe^{2+})] \\ = [1 + k_6(MeOH)/k_5(Fe^{2+})]/2[G_w(HO) + G_w(H_2O_2)] \end{aligned} \quad (II)$$

If reaction (7) occurs instead of (5) then we obtain

$$1/[G_w(H) + G_w(HO) - G(Fe^{2+})] = [1 + k_1(MeOH)/k_7(Fe^{2+})]/2G_w(H)$$

which is of the same form as equation II above. Using $G_w(H) + G_w(HO) = 6.1$ obtained above, a plot of $1/[G_w(H) + G_w(HO) - G(Fe^{2+})]$ against $(MeOH)/(Fe^{2+})$ is shown in Fig. 2. This line gives either k_6/k_5 or $k_1/k_7 = 0.17$, and either $G_w(HO) + G_w(H_2O_2)$ or $G_w(H) = 3.6$. Values of the primary yields which are given subsequently lead to $G_w(HO) + G_w(H_2O_2) = 3.7$ and $G_w(H) = 3.3$ which would apparently favour interpretation in terms of the reactions of HO . However, the results are insufficiently accurate to decide this with certainty.

Previous work⁷ has led to a value of the ratio between the rate of reaction (7) and that of



at $pH 2$. It has usually been assumed that the rate of reaction (7) increases with (H^+) but later evidence (see Part II) of other work⁸ indicates that this is not so, and assuming the values obtained by HART⁷ to apply in our acidity, then $k_4/k_7 = 40$. Taking the value $k_4/k_1 = 33$ obtained above, then $k_1/k_7 = 1.2$. This would suggest that only a small fraction of the hydrogen atoms produced react with Fe^{2+}

⁷ HART, Radiation Res. **2** (1955) 33.

⁸ LEFORT and DAIJON, J. Chim. physique **53** (1956) 536.

in the conditions of Table 2, and that the low $G(Fe^{2+})$ arise in the main from the oxidation of Fe^{2+} by HO .

If this is the case then the previous analysis of the results of Table 2, which assumed that the only reactions of H were with Fe^{3+} and methanol, is justified. However, if we take the other extreme and assume that the low $G(Fe^{2+})$ in Table 2 arises entirely from H reacting

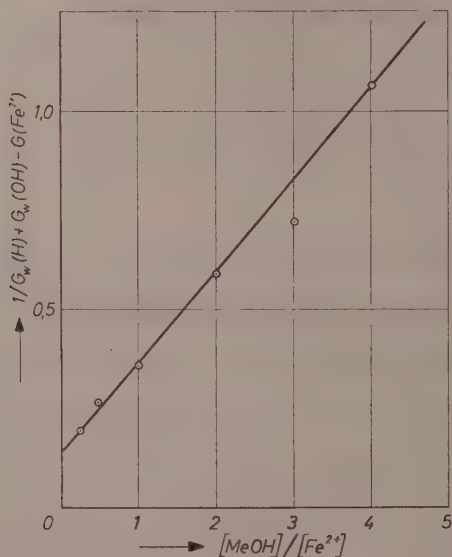


Fig. 2. Plot of Fe^{2+} yields according to equation II

Table 5. Yields at various $[Cu(II)]$ with high $(Cu(II))/[MeOH]$
Solutions in 0.1 N H_2SO_4 containing $5 \cdot 10^{-4}$ $Fe(III)$. Doses and dose rate as in Table 3

$(MeOH) \cdot 10^4$	$[Cu(II)] \cdot 10^4$	$G(H_2)$	$G(Fe^{2+})$	$G(CH_2O)$
200	2000	0.33	5.90	3.20
200	1000	0.41	6.50	3.53
200*	1000	0.42	6.20	3.31
200	400	0.57	6.51	3.60
20	100	0.62	5.65	—
4.0	50	0.64	4.83	—
4.0	25	0.64	4.89	—
1.0	25	0.64	—	—
1.0	5.0	0.67	3.68	—
10,000	1000	0.79	7.85	4.60

with Fe^{2+} , then there will be a contribution to $G(H_2)$ from this reaction, the extent of which can be obtained from the deficiency in $G(Fe^{2+})$. Recalculating the results of Table 2 on this basis gives $k_1/k_2 = 0.31$ (cf. 0.45) with a maximum deviation of 0.04. Similarly the results at $7^\circ C$ give $k_1/k_2 = 0.58$ (cf 0.73) with a maximum deviation of 0.06.

Yields at High Metal Ion Concentrations: As will be seen from equation I above, when the ratio of metal ion to methanol is very big, $G(H_2)$ should approach $G_w(H_2)$ in which circumstances all H atoms react with the metal ion. This lower limit of $G(H_2)$ should be more easily attained using Cu^{2+} , and Table 5 gives some observations at Cu^{2+} concentrations up to 0.2 M. From the relative rates of reaction of Cu^{2+} and methanol obtained previously ($k_1/k_4 = 0.030$) it follows that $G(H_2)$ should be within 1% of $G_w(H_2)$ when $(Cu^{2+})/(MeOH) \geq 3$. This is satisfied by all except the last experiment of Table 5 so that the $G(H_2)$ correspond to $G_w(H_2)$. It will be seen that $G_w(H_2)$ is almost constant at 0.64 for $5 \cdot 10^{-4}$ to 10^{-2} M Cu^{2+} , but decreases appreciably at higher concentrations. This effect of Cu^{2+} in decreasing $G_w(H_2)$ has been reported previously by SCHWARZ⁹. It would appear that the value $G_w(H_2) = 0.64$ is that which applies to dilute solutions such as were used to obtain the results in Tables 1, 2 and 3.

Another feature of the results in Table 5 is the variation of $G(Fe^{2+})$. The lower values found at low Cu^{2+} and methanol concentrations no doubt arise from the competition of Fe^{2+} and methanol for HO or H previously considered (cf Table 2). The values at high Cu^{2+} concentrations are greater than those found in Tables 1 and 3, which were constant at 6.1 for Fe^{3+} concentrations from $5 \cdot 10^{-4}$ to $5 \cdot 10^{-3}$ M and Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-4}$ to $5 \cdot 10^{-3}$ M, and which were equated to $G_w(H)$

Table 6. *Yields at higher [Fe(III)]. Solutions in 0.1 N H_2SO_4
Dose rate $5 \cdot 10^{19}$ ev/1/min*

$(MeOH) \cdot 10^2$	$[Fe(III)] \cdot 10^3$	$G(H_2)$	$G(Fe^{2+})$
2.0	0.5	2.56	6.15
2.0	1.0	1.81	6.20
2.0	1.5	1.47	6.31
2.0	2.5	1.04	6.70
2.0	5.0	0.65	6.96
100	5.0	1.96	7.52
100	0.05	4.28	6.35

⁹ SCHWARZ, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 4960.

+ $G_w(OH)$. There was an indication of a similar increase in $G(Fe^{2+})$ in the formic acid system² using high Fe^{3+} concentrations, but it was not examined in detail. Table 6 gives some results with methanol at high Fe^{3+} concentration which confirm that the effect is not limited to Cu^{2+} .

Variation in $G(H)$. The results in Table 6 are also anomalous in that, unlike those in Table 2 obtained at lower Fe^{3+} concentrations, the values of $G(H_2)$ do not follow equation I but are significantly lower than would be expected on this basis assuming the same value of k_1/k_2 . In order to find how this arises, $G(H_2)$ was measured for solutions containing a constant high Fe^{3+} concentration ($2.5 \cdot 10^{-2}$ M) and

Table 7. *Yields at $[Fe(III)] = 2.5 \cdot 10^{-2}$ M, 0.1 N H_2SO_4
Dose and dose rate as in Table 1*

$(MeOH) \cdot 10^3$	$G(H_2)$	$G(Fe^{2+})$
500	2.41	7.46
100	1.72	7.00
50	1.40	6.67
30	1.15	6.87
20	1.04	6.70
15	0.93	6.62
1.0	0.48	6.26
0.5	0.46	5.90

different methanol concentrations (Table 7). At this Fe^{3+} concentration $G(H_2)$ approaches a lower limit of 0.46 as $(Fe^{3+})/(MeOH)$ increases and assuming this to be $G_w(H_2)$, we have plotted $1/[G(H_2) - G_w(H_2)]$ against $(Fe^{3+})/(MeOH)$ which should be linear according to equation I. Fig. 3 shows that this is the case, hence it would appear that the competition for H atoms between Fe^{3+} and methanol, shown to be present at the lower Fe^{3+} concentrations, still occurs here. Comparing the two lines in Fig. 3 it will be seen that they give the same value of k_1/k_2 (intercept on abscissa axis) which means that there is no change in the reactivity of Fe^{3+} , e. g. by ion pair or complex formation at the higher concentration. However, the two sets of results give different values of $G_w(H)$ (reciprocal of intercept on ordinate axis). We conclude therefore that not only $G_w(H_2)$ but also $G_w(H)$ decreases when the concentration of metal ion is increased sufficiently and, for example, changes from 3.3 which is constant for $5 \cdot 10^{-4}$ to $5 \cdot 10^{-3}$ M Fe^{3+} , to 2.0 at $2.5 \cdot 10^{-2}$ M Fe^{3+} . This variation in $G_w(H)$ with Fe^{3+}

concentration would explain the apparent deviation of the results in Table 7 from equation I and we can estimate what $G_w(H)$ must be for them to be consistent with equation I. The values in Table 8 are obtained by assuming $G_w(H_2) = 0.45$ i. e. intermediate between 0.64 found at low concentrations of metal ion and 0.33 found at the higher concentrations. Any error in this does not affect the calculated $G_w(H)$ appreciably.

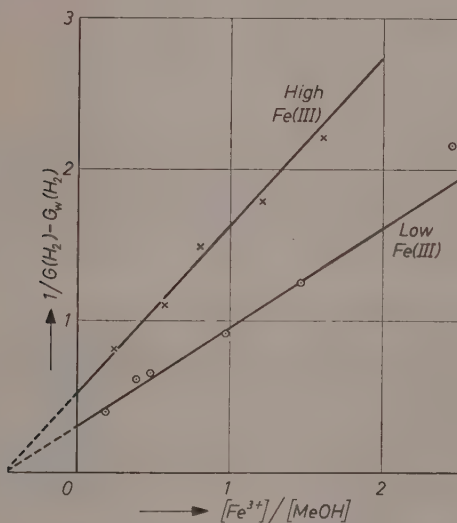


Fig. 3. Plot of hydrogen yields at high and low $Fe(III)$ concentrations according to equation I

At low methanol (< 0.1 M) and metal ion concentrations, the maximum $G(H_2)$ obtained when all H reacts with methanol is 4.0 and has been identified with $G_w(H) + G_w(H_2)$. With 1.0 M methanol a slightly higher yield of 4.28 is found (Table 6). This would be consistent with either an increase in $G_w(H_2)$ at high methanol concentrations or an increase in $G_w(H)$. Observations to be described in Part II, made with CH_3OD and Fe^{3+} in D_2O , where the yield $G_w(D_2)$ is measured independently of $G_w(D)$, show that $G_w(D_2)$ is in fact decreased and $G_w(D)$ increased at high methanol concentrations. It seems likely that $G_w(H_2)$ and $G_w(H)$ will behave similarly and hence the higher $G(H_2)$ can be attributed to an increase in $G_w(H)$.

Methanol Solutions Containing Benzoquinone: With the metal ion systems described above $G_w(H_2O_2)$ can be obtained indirectly from

$$G(Fe^{2+}) = G_w(H) + G_w(HO) = 6.11 \pm 0.06$$

and the maximum value of $G(HCHO) = G_w(H) + G_w(HO) + G_w(H_2O_2) = 6.71 \pm 0.17$ to give

$$G_w(H_2O_2) = 0.60 \pm 0.23$$

Alternatively, using

$$G_w(H_2) = 0.64 \pm 0.02$$

with the maximum value of

$$G(H_2) = G_w(H) + G_w(H_2) = 3.97 \pm 0.06$$

to obtain $G(H)$ and $G(OH)$, substitution in the material balance equation

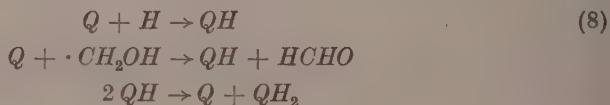
$$G_w(H) + 2 G_w(H_2) = G_w(HO) + 2 G_w(H_2O_2)$$

gives

$$G_w(H_2O_2) = 0.91 \pm 0.09$$

The combination of several experimental observations in this way thus gives a large possible error in $G_w(H_2O_2)$ and it is desirable to determine the quantity directly.

It has been shown² that quinones behave as do Fe^{3+} and Cu^{2+} in these systems, the reactions of the metal ions being replaced by:



Thus, with the same reactions of H and HO with methanol as before, we have $2 G(QH_2) = G_w(H) + G_w(HO)$. However, since in acid solution hydrogen peroxide does not oxidise hydroquinones rapidly it is produced with the yield $G_w(H_2O_2)$ and can be measured using the extraction method described above. Table 9 gives the yields obtained in solutions containing benzoquinone.

It will be seen that $G(H_2)$ decreases as $(Q)/(MeOH)$ increases, as expected from the competition for H atoms, and that it reaches 0.56 which is constant for a five fold increase in quinone concentration. This would appear to correspond to $G_w(H_2)$ at these low solute concentrations. Increasing the quinone to $5 \cdot 10^{-3}$ M decreases $G_w(H_2)$ to 0.48.

Using $G_w(H_2) = 0.56$ and $G_w(H) = 3.33$, the rate ratio k_8/k_1 for the reactions of H with quinone and methanol calculated from the equation analogous to I above, is 750 ± 40 .

Table 8. *Analysis of results of Table 7 for $G_w(H)$*

$[Fe(III)] \cdot 10^2 M$	$G_w(H)$
0.5	3.2
1.0	2.8
1.5	2.6
2.5	2.1
5.0	1.7

$G_w(H_2O_2)$ is constant at 0.86 for a fiftyfold change in quinone concentration with methanol at 0.02 M but is decreased to 0.52 at 1.0 M methanol. At low concentrations $2 G(QH_2)$, which we have identified with $G_w(H) + G_w(HO)$, is constant at 6.4 but increases with higher concentrations.

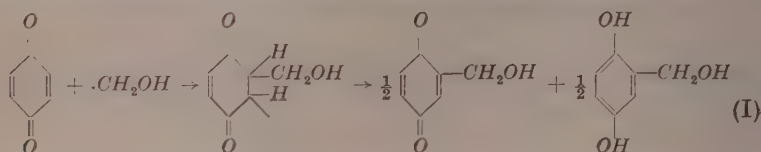
Table 9. *Yields in quinone and methanol solutions*
Dose rate $5 \cdot 10^{19}$ ev/1/min. Dose $1.5 \cdot 10^{21}$ ev/1

(Quinone) $\cdot 10^4 M$	(CH_3OH) $\cdot 10^2 M$	$G(H_2)$	$G(H_2O_2)$	$G(QH_2)$	$G(CH_2O)$
1.0	2.0	1.30	0.87	3.21	2.96
2.0	2.0	0.94	0.87	3.20	2.72
2.0*	2.0	—	0.85	3.16	—
2.0	10.0	1.88	0.76	3.30	3.64
2.0	100	3.09	0.52	3.32	4.81
5.0	2.0	0.74	—	3.36	—
10.0	2.0	0.56	0.86	3.38	1.92
50.0	2.0	0.51	0.86	4.61	1.50
2.0	None	0.56	—	2.74	—
50.0	None	0.48	—	5.71	—

* Total dose halved.

Compared with the metal ion systems at low concentrations, $G_w(H_2)$ is slightly less and $G_w(H) + G_w(HO)$ slightly bigger, while $G_w(H_2O_2)$ is in fair agreement with the values calculated from the material balance equations given above. However, the results in Table 9 show that unlike the metal ion system there is an appreciable deficiency of oxidation products in the overall balance. This must be associated with some peculiarity of the quinone reactions and a possible

explanation is that, simultaneously with the oxidation of $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ by quinone, addition to the ring might occur so that we have:



Such reactions would lead to a decrease in $G(\text{HCHO})$ and this would be the only observed effect if the substituted hydroquinone produced (I) behaves as does hydroquinone in the analyses. We have tried to detect I by analysing for hydroquinone in three ways, viz. by direct measurement of optical density at the hydroquinone absorption peak ($288 \text{ m}\mu$), by its oxidation of ferriin, and by the disappearance of quinone. All three gave the same value of $G(\text{QH}_2)$ to within 3% on three of the reaction mixtures in Table 9. Thus if I is produced it cannot be distinguished from hydroquinone by these methods, but this is not surprising since the reducing properties will undoubtedly be similar and substitution does not greatly affect the absorption of hydroquinones¹⁰. However the results are quantitatively in agreement with such a reaction scheme. Thus we should expect on this basis that the $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ produced will divide in a constant proportion between the oxidation and addition reaction. The extent of the former is given by $G(\text{HCHO})$ and the deficiency in the oxidation balance gives the latter. The experiments with $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ quinone and 0.02 to 1.0 M methanol give a reasonably constant ratio of 4.8 ± 0.2 for the ratio of the rates of oxidation and addition.

Another feature of the results is the big increase in $G(\text{QH}_2)$ at $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ quinone. This effect was observed previously on the formic acid system² and was ascribed to the quinone reacting with HO to give breakdown products of quinone.

Discussion

The yields obtained at low solute concentrations

$$\begin{aligned}
 \text{viz:} \quad G_w(\text{H}) + G_w(\text{H}_2) &= 3.97 \pm 0.06 \text{ (Table 1)} \\
 G_w(\text{H}) + G_w(\text{HO}) &= 6.11 \pm 0.06 \text{ (Table 1 and 3)} \\
 G_w(\text{H}_2) &= 0.64 \pm 0.02 \text{ (Table 5)} \\
 G_w(\text{H}_2\text{O}_2) &= 0.87 \pm 0.03 \text{ (Table 6)}
 \end{aligned}$$

¹⁰ BAXENDALE and HARDY, Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 1140.

give

$$G_w(H) = 3.33 \pm 0.08$$

$$G_w(HO) = 2.78 \pm 0.14$$

These primary yields are in reasonable agreement with values recently reported^{11, 12}. They are based on the observations that over a range of concentration of various solutes the yields of the products are constant. However, this range is limited. Thus we have confirmed SCHWARZ's observation that $G_w(H_2)$ decreases slowly with concentration of $Cu(II)$ at high concentration benzoquinone and $Fe(III)$ behave similarly. This effect has been attributed to the solute interfering with the combination of H atoms in the regions of the ionisation tracks, and the observed increase in $G(Fe^{2+})$ at high $Cu(II)$ and $Fe(III)$ concentrations does indicate that more efficient use is being made of some reactive species.

If these are H atoms, then provided they have no excess energy, the efficiency of solutes in decreasing $G_w(H_2)$ should follow their rates of reaction with H atoms. SCHWARZ⁹ found that the available data supported this interpretation, but the present results do not. Thus we have found that the rates of reaction with H atoms of benzoquinone, $Cu(II)$ and $Fe(III)$ are 750, 33, and 2.2 relative to methanol, so that on this theory $5 \cdot 10^{-3}$ M benzoquinone should be as effective as 0.1 M $Cu(II)$ and 2 M $Fe(III)$. However whereas $5 \cdot 10^{-3}$ M quinone decreases $G_w(H_2)$ from 0.64 to 0.50 (Table 9), 0.1 M $Cu(II)$ reduces it to 0.42 (Table 5) and as little as 0.025 M $Fe(III)$ reduces it to 0.46 (Table 7). It will be shown in Part II of the work that methanol also decreases $G_w(H_2)$ but is less effective when compared with $Fe(III)$ and $Cu(II)$ than its relative rate with H atoms would indicate.

Another observation from the present work is that at the higher $Fe(III)$ concentrations the amount of H atoms reacting with methanol and $Fe(III)$, as measured by $G_w(H)$, decreases appreciably (Table 8). On the atom combination theory it should increase by an amount equal to twice the decrease in $G_w(H_2)$.

These conclusions do not necessarily rule out the combination process since it is possible that the atoms may be activated and hence possess reactivities with the solutes which differ from those of normal atoms. However, it is doubtful whether such active species will survive for long enough to account for these effects. Alternatively the solutes

¹¹ HOCHANADEL and LIND, Ann. Rev. of Phys. Chem. 7 (1956) 4687.

¹² JOHNSON and WEISS, Proc. Roy. Soc. [London] 240 A (1957) 189.

at high concentrations may react with a precursor of the atoms, for example electrons, a process which would account for the observed decrease in $G_w(H)$. This is dealt with in more detail in Part II.

We have been unable to obtain the effect of high metal ion concentrations on $G_w(H_2O_2)$ but benzoquinone, which decreases $G_w(H_2)$ appreciably (Table 9), leaves $G_w(H_2O_2)$ unchanged. This suggests that the „molecular“ hydrogen and „molecular“ peroxide are formed independently and not in the same reaction, e. g. from activated water^{13, 14}



or



On the other hand high methanol concentrations Table (9) do decrease $G_w(H_2O_2)$ and this parallels the effect of high acrylamide concentrations observed by DAINTON et al.^{14, 15}. These and other aspects of the observations are discussed further in Part II.

Chemistry Department, The University, Manchester

¹³ KELLY, RIGG and WEISS, *Nature* [London] **173** (1954) 1130.

¹⁴ COLLINSON, DAINTON and McNAUGHTON, *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 357.

¹⁵ COLLINSON, DAINTON and McNAUGHTON, *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 489.

The X-Irradiation of Aqueous Methanol Solutions

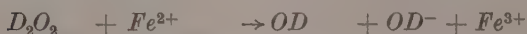
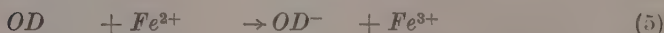
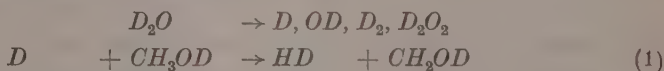
Part II. Reaction in D_2O

By

J. H. BAXENDALE and G. HUGHES

(Received 18. 11. 57)

By analogy with the reactions in H_2O discussed in Part I those in D_2O in similar conditions are likely to be:



The same numbering is used as for the corresponding H_2O reactions. Methanol is written CH_3OD in view of the rapid exchange of the hydroxyl hydrogen. Reaction (1) is written as an abstraction of H by D (rather than of D from the hydroxyl) and is justified by the results to be presented.

It will be seen that in the absence of reaction (7) e. g. at low Fe^{2+} concentrations, the above reactions give

$$G(Fe^{2+}) = G_w(D) + G_w(OD), \quad G(D_2) = G_w(D_2) \text{ and } G(HD) = \alpha G_w(D)$$

where α is the fraction of D reacting with methanol in reaction (1). Hence unlike the H_2O system the „molecular” hydrogen yield can be determined directly in most concentration conditions.

All the experiments have been done in the absence of air except where indicated and the experimental details have been given in Part I. We did not consider it necessary to measure $G(HCHO)$ in these systems since, in view of the excellent product balances obtained in Part I, we may reasonably assume that it can be calculated if necessary from $G(Fe^{2+})$, $G(D_2)$ and $G(HD)$.

Results

The results to be presented have been calculated on the assumption that the energy absorption per unit volume of D_2O is the same as H_2O and that $G(Fe^{2+}) = 15.6$ for the $FeSO_4$ dosimeter in H_2O containing 0.8 N H_2SO_4 .

Two groups of experiments were done each beginning with 99.7% D_2O as solvent. The D_2O was diluted slightly with H by successive additions of methanol and the H_2O content for each experiment is listed in Table 1. We present all the observations together in this table for reasons which will become apparent. Subsequently groups of experiments will be taken to illustrate various points.

Aerated $FeSO_4$ in D_2O . — The yield $G(Fe^{3+})$ for this system was obtained by irradiation of aerated $10^{-3} M$ ferrous ammonium sulphate in 99.5% D_2O containing 0.1 N D_2SO_4 . After irradiation the D_2O was distilled off in vacuo and the residue made up to 0.8 N H_2SO_4 in H_2O . Two irradiations with total doses ca. $2 \cdot 10^{21}$ ev/l. at a dose rate ca. 10^{20} ev/min gave $G(Fe^{3+}) = 17.5$ and 17.6 (Table 1) which are in excellent agreement with McDONELL's value¹.

Separation Factors. — In the first three experiments of Table 1 it will be seen that $G(HD)$ decreases with increasing values of $[Cu(II)]/(CH_3OD)$ but $G(D_2)$ is almost constant at the value obtained for $G_w(H_2)$ in H_2O . This shows that D atoms abstract H from the methanol by reaction (1) which is in competition with (4) as given above, and that D_2 is not produced in a reaction involving these solutes. Hence we identify $G(D_2)$ with $G_w(D_2)$.

It is also apparent that $G(H_2)$ is appreciable in some experiments and the fact that it increases with increasing H content of the solvent, points to the solvent as the source. It will be convenient to present the results for subsequent analysis in the form of yields which would be obtained if the solvent were 100% D_2O . To do this the yields in Table 1

¹ McDONELL, U.S.A.E.C. Report ANL-5206.

require adjustment as follows. Even at the highest H_2O contents (5.5%) we can justifiably assume that all H_2 originates from the $H + CH_3OD$ reaction and none as "molecular" H_2 . Hence in 100% D_2O , $G(H_2)$ will appear as $G(HD)$. Also some HD will have originated as "molecular" HD and in 100% D_2O would be included in $G(D_2)$. To correct for this quantitatively we require the relative yields of "molecular" HD and D_2 for each solvent composition. These are not given

Table 1.

Yields in D_2O containing 0.1 N sulphuric acid (except where stated otherwise)
All $Cu(II)$ solutions also contained $5 \cdot 10^{-4}$ M $Fe(III)$. Doses ca. $3 \cdot 10^{21}$ ev/1.
Dose rate ca. $8 \cdot 10^{19}$ ev/1/min

% H_2O	$(CH_3OD) \cdot 10^2$	(Metal Ion) $\cdot 10^4$	$G(H_2)$	$G(HD)$	$G(D_2)$	$G(Fe^{2+})$
0.6	2.0	5.0 $Cu(II)$	0.041	2.22	0.61	6.07
0.7	1.92	10.0 "	0.045	1.53	0.58	6.08
1.1	1.69	5.0 $Fe(III)$	0.16	3.12	0.61	5.74
1.3	11.6	"	0.24	3.52	0.48	6.27
1.4	11.0	"	0.24	3.39	0.47	6.39
2.4	1.92	20 $Cu(II)$	0.067	1.00	0.54	6.31
4.2	22.0	5.0 $Fe(III)$	0.60	3.38	0.41	6.54
4.7	51.4	10.0 "	0.64	3.43	0.39	6.76
5.2	100	10.0 "	0.75	3.42	0.35	6.75
5.2	99	(0.1 N acid)	0.82	3.41	0.33	—
5.2	99	100 $Fe(III)$	0.58	2.41	0.28	7.25
5.2	99	248 "	0.40	1.63	0.24	7.40
5.2	99	496 "	0.24	1.07	0.22	7.42
5.2	99	(neutral)	0.52	2.21	0.37	—
5.2	99	(")	0.55	2.24	0.37	—
5.2	99	(0.01 N acid)	0.82	3.25	0.36	—
5.4	99	(0.10 N $NaOD$)	0.12	0.53	0.38	—
5.5	99	500 $Cu(II)$	0.09	0.56	0.27	7.70
0.5	—	10 Fe^{2+}	—	—	—	—17.5
0.7	—	10 Fe^{2+}	—	—	—	—17.6
0.7	0.19	10.4 $Fe(III)$	0.025	1.45	0.74	3.90
0.9	0.17	31.2 "	0.015	0.73	0.63	4.55
1.1	0.14	10.4 "	0.037	1.16	0.68	4.26
1.5	2.12	41.0 Fe^{2+}	0.095	2.29	1.73	3.45
1.5	2.10	81.4 "	0.077	1.78	2.25	1.83
1.6	2.00	156 "	0.051	1.28	2.59	0.19
1.8	1.96	80* "	0.069	1.53	2.14	1.44
2.7	1.99	500 $Fe(III)$	0.005	0.17	0.28	—
2.9	1.99	490 $Cu(II)$	0.0015	0.055	0.30	—

* acid concentration 0.05 N.

simply by the H/D ratios of the water since WEISS et al.² have shown that isotope fractionation occurs both in "molecular" and atomic hydrogen production. Thus for $H_2O - D_2O$ mixtures containing Ce^{4+} , in which the gas evolved is the "molecular" product only, they found a separation factor $S = (H/D)_{gas} / (H/D)_{liquid} = 2$. For deaerated ferrous sulphate solutions, in which atomic H and D also lead to gas production, $S = 3.6$. However these values were obtained in water of low D_2O content and cannot be assumed the same for the present solvent which is almost 100% D_2O .

We have obtained the separation factor S_M for the "molecular" product from the results given in Table 2 which were obtained with solutions containing Fe^{2+} and Cu^{2+} . For the large values of $(Cu^{2+})/(Fe^{2+})$ used here all H and D atoms should react with Cu^{2+} and the constancy of S_M for different values of this ratio shows this to be the case.

Table 2. Separation factor for "molecular" gas in 84.5% D_2O
Solutions 0.1 N in sulphuric acid and deaerated

$Cu(II)$	$Fe^{2+} \cdot 10^4$	$(H/D)_{gas}$	S_M
0.01	7.0	0.55	3.2
0.02	10.0	0.51	3.0

The separation factor S_A for the atoms can now be obtained from those experiments of table 1 in which all the atoms react with methanol. Those done in 95.8, 95.3 and 94.7% D_2O have values of $[Fe(III)]/(CH_3OD)$ sufficiently high for this to be the case if we assume relative rate constants of the same order as in H_2O . To calculate S_A from these, $G(HD)$ must be decreased by the HD produced molecularly which can be calculated from $G(D_2)$ and $S_M = 3.1$. The corrected $G(HD)$ and calculated S_A are given in Table 3. We find that $S_A = 4.1$ and is independent of the solute concentrations. These separation factors will be discussed subsequently.

Table 3. Separation factor for "atomic" products
Data from Table 1, with $G(HD)$ corrected for "molecular" product

% D_2O	$(CH_3OD) \cdot 10^2$	$G(H_2)$	$G(HD)$	S_A
95.8	22	0.60	3.25	4.2
95.3	51	0.64	3.29	3.9
94.7	100	0.75	3.28	4.1

² KELLY, RIGG and WEISS, Nature [London] **173** (1954) 1130.

In the following presentation of the results the data of Table 1 have been corrected to 100% D_2O by a) increasing $G(D_2)$ by an amount calculated from S_M and the solvent composition, and b) decreasing $G(HD)$ by this same amount and increasing it by $G(H_2)$. To take an example of one of the biggest corrections, viz. for 94.7% D_2O , the original $G(D_2) = 0.35$ becomes 0.49 and $G(HD) = 3.42$ becomes 4.03. *Methanol + Cu(II) Solutions.* — The yields adjusted to those which would be given in 100% D_2O are shown for various solute concentrations in Table 4. $G(D_2)$ is constant as expected at these low solute concentrations if it is the true "molecular" yield. Hence $G_w(D_2) = 0.62$.

Table 4. Yields for dilute methanol + Cu(II) solutions in 0.1 N acid
Data from Table 1 corrected to 100% D_2O

$(CH_3OD) \cdot 10^3$	$Cu(II) \cdot 10^4$	$G(HD)$	$G(D_2)$	$G(Fe^{2+})$
2.00	5.0	2.24	0.63	6.1
1.92	10.0	1.55	0.61	6.1
1.92	20.0	0.98	0.63	6.3

$G(Fe^{2+})$ is also constant at 6.2 and this we identify with $G(D) + G(OD)$. $G(HD)$ decreases with increasing $[Cu(II)]/(CH_3OD)$ as expected from the competition for D atoms in reactions (1) and (4) If these are the only reactions of D atoms then we must have

$$G(HD) = G_w(D) \cdot k_1(CH_3OD)/[k_1(CH_3OD) + k_4(Cu(II))]. \quad (I)$$

Solving this equation, using the results of Table 4 in pairs, gives $k_1/k_4 = 0.036, 0.037$ and 0.039 , and $G_w(D) = 3.78, 3.76$, and 3.70 , the mean values being $k_1/k_4 = 0.037$ and $G_w(D) = 3.75$. Hence $G_w(OD) = 2.45$.

Substituting $G_w(D_2)$, $G_w(D)$ and $G_w(OD)$ into the mass balance equation gives $G_w(D_2O_2) = 1.27$.

Methanol + Fe(III) solutions. — Yields (apertaining to 100% D_2O) with various solute concentrations are in Table 5. It will be noted that

Table 5. Yields in methanol + Fe(III) solutions in 0.1 N acid
Data from Table 1 corrected to 100% D_2O

$(CH_3OD) \cdot 10^3$	$Fe(III) \cdot 10^3$	$G(HD)$	$G(D_2)$	$G(Fe^{2+})$
1.90	1.04	1.46	0.76	3.90
1.40	1.04	1.15	0.73	4.26
1.70	3.12	0.72	0.66	4.55
16.9	0.50	3.25	0.65	5.74
116	0.50	3.72	0.52	6.27

$G(Fe^{2+})$ only reaches the value 6.2 obtained in Table 4 when the methanol concentration is high. This parallels the behaviour in H_2O where the deficiency in $G(Fe^{2+})$ was ascribed to reaction of Fe^{2+} with HO and/or H . This also seems to be the case in D_2O . Evidence for the reaction with D to give D_2 (reaction (7) above) is that at low methanol concentrations $G(D_2)$ is higher than $G_w(D_2)$. This is dealt with in more detail below. The lower values of $G(D_2)$ at the higher methanol concentrations we ascribe to a lowering of $G_w(D_2)$ and are discussed subsequently.

The relative rates of reaction of methanol and $Fe(III)$ for D atoms, k_1/k_2 , can be obtained using the equation analogous to I above. An allowance must be made for the fact that some D reacts with Fe^{2+} , the extent of which is given by the excess of $G(D_2)$ over $G_w(D_2)$. Using the first three experiments of table 5, in which the partition of D is such as to give the most accurate value, $k_1/k_2 = 0.37, 0.35$ and 0.43 respectively with a mean of 0.38 .

Methanol + Fe^{2+} Solutions. — The effect of added Fe^{2+} on the yields in methanol + $Fe(III)$ solutions is shown in Table 6. $G(Fe^{2+})$ decreases appreciably as the Fe^{2+} concentration increases and this is

Table 6. Yields in methanol + Fe^{2+} solutions. 0.1 N acid except where indicated $4 \cdot 10^{-4}$ M Fe^{3+} present in each case. Data from Table 1 corrected to 100% D_2O

$(CH_3OD) \cdot 10^2$	$(Fe^{2+}) \cdot 10^3$	$G(HD)$	$G(D_2)$	$G(Fe^{2+})$	k_1/k_7	k_6/k_5
2.12	4.10	2.32	1.79	3.45	0.38	3.3
2.10	8.14	1.80	2.31	1.83	0.41	2.5
1.96 ¹	8.00	1.53	2.21	1.44	0.39	1.5
2.00	15.6	1.27	2.65	0.19	0.49	2.2

¹ Acid concentration 0.05 N.

accompanied by big increases in $G(D_2)$ over $G_w(D_2)$. These observations are consistent with the competition for D atoms between the reactions:



which should lead to the relationship

$$G(HD)/[G(D_2) - G_w(D_2)] = k_1(CH_3OD)/k_7(Fe^{2+}).$$

Values of k_1/k_7 calculated from this equation using $G_w(D_2) = 0.62$ are given in Table 6. These are independent the Fe^{2+} concentration giving a mean $k_1/k_7 = 0.42$.

According to reaction (7) k_7 should be directly proportional to the D^+ concentration but we find (Table 6) that halving the acid concentration leaves k_1/k_7 unchanged. This is a clear indication that, contrary to current opinion, the ions D^+ in D_2O , and also presumably H^+ in H_2O , do not participate in the reaction of D or H atoms with Fe^{2+} , either in the form D_2^+ (or H_2^+) or otherwise. A more likely mechanism is:



and this is supported by recent photochemical evidence³.

The low $G(Fe^{2+})$ of Table 6 cannot be accounted for entirely by this type of reaction however, since then the decrease in $G(Fe^{2+})$ from the maximum of 6.2 would be equivalent to the excess of $G(D_2)$ over $G_w(D_2)$ i. e.

$$G(Fe^{2+})_{\max} - G(Fe^{2+}) = 2[G(D_2) - G_w(D_2)].$$

In fact $G(Fe^{2+})$ is appreciably less than this equation would indicate and we ascribe the further decrease to the reaction



competing with



If this is the case then the extent of reaction (5) is given by $\Delta G(Fe^{2+})$ the deficiency in $G(Fe^{2+})$, where

$$\Delta G(Fe^{2+}) = G_{\max}(Fe^{2+}) - G(Fe^{2+}) - 2G(D_2) - 2G_w(D_2).$$

It is readily shown that the occurrence of reaction (5) leads to the equation

$$2G_w(OD) + 2G_w(H_2O_2) = \Delta G(Fe^{2+}) [1 + k_6(CH_3OD)/k_5(Fe^{2+})]$$

from which k_6/k_5 can be obtained using the values of the primary yields given above. Table 6 gives the calculated k_6/k_5 which are reasonably constant. The first of these, in view of the low value of $\Delta G(Fe^{2+})$, is likely to have the biggest error and the mean of the other three gives $k_6/k_5 = 2.0$.

High solute Concentrations. — The results corrected to 100% D_2O are given in Table 7 for $Fe(III)$ and $Cu(II)$ up to 0.05 M . $G(Fe^{2+})$ is greater and $G(D_2)$ is appreciably less than the values 6.2 and 0.62 found at low concentrations. This parallels the behaviour of $G(Fe^{2+})$

³ LEFORT and DAIZON, J. Chim. physique **53** (1956) 536.

and $G_w(H_2)$ in H_2O for similar conditions. It will be noted that $Fe(III)$ is slightly more effective than $Cu(II)$ in decreasing $G_w(D_2)$ as was found for H_2O . Another point of similarity is that the values of $G(HD)$ are very much lower than would be expected from the previously obtained $G_w(D)$ and relative rate constants for the reactions of D atoms. Thus with 0.05 M $Fe(III)$ and 1.0 M methanol it would be expected that $G(HD) = 0.9 \cdot G_w(D) = 3.4$. It is in fact much less than this. Similarly with 0.05 M $Cu(II)$ one would expect $G(HD) = 1.7$ compared with the observed 0.54. It seems reasonable to assume, as was found in H_2O , that this arises from a decrease in $G_w(D)$ in these conditions and not from changes in the relative rate constants. Assuming this to be the case $G_w(D)$, calculated from the equation analogous to I above, are given in Table 7.

Table 7. *Yields at higher metal ion concentrations in 0.1 N acids*
Data from Table 1 corrected to 100% D_2O . $G(D)$ calculated as described in text

$(CH_3OD) \cdot 10^2$	(Metal) $\cdot 10^2$	$G(HD)$	$G(D_2)$	$G(Fe^{2+})$	$G_w(D)$
1.99	4.9 $Cu(II)$	0.00	0.36	—	—
1.99	5.0 $Fe(III)$	0.11	0.34	—	—
99	1.0 $Fe(III)$	2.88	0.39	7.25	2.9
99	2.48 $Fe(III)$	1.93	0.34	7.40	2.05
99	4.96 $Fe(III)$	1.22	0.31	7.42	1.37
99	5.0 $Cu(II)$	0.54	0.38	7.70	1.22

The results in Table 8 show that at low metal ion concentrations, methanol can also decrease $G(D_2)$ and increase $G(Fe^{2+})$. In addition there is a slight increase in $G(HD)$ which must arise from an increase in $G_w(D)$ since at these values of $(CH_3OD)/(Fe^{3+})$ all D atoms will react with methanol. We observed an increase in $G(H_2)$ for similar conditions in H_2O (Part I) but the contribution of $G_w(H_2)$ and $G_w(H)$ to this could not be ascertained.

Table 8. *Yields at high methanol concentrations in 0.1 N acid*
Data from Table 1 corrected to 100% D_2O

$(CH_3OD) \cdot 10^2$	$(Fe[III]) \cdot 10_3$	$G(HD)$	$G(D_2)$	$G(Fe^{2+})$
1.69	0.5	3.25	0.65	5.74
11.6	0.5	3.72	0.52	6.27
22.0	0.5	3.85	0.54	6.54
51.4	1.0	3.93	0.53	6.76
100	1.0	4.03	0.49	6.75

It will be noted that, as was found for H_2O , the efficiency of the solute in decreasing $G_w(D_2)$ cannot be correlated with the relative rates of reaction with D atoms. The former are in the order $Fe(III) > Cu(II) > CH_3OD$ and the latter $Cu(II) > Fe(III) > CH_3OD$.

Solutions Containing Methanol Only. — The gas yields for the irradiation of 1.0 M methanol at various acidities are given in Table 9. The value of $G(HD)$ in 0.1 N sulphuric acid is almost the same as that obtained in the presence of 10^{-3} M $Fe(III)$ (Table 8) where the ratio $(CH_3OD)/Fe(III)$ is such that $G(HD) = G_w(D)$. Hence it would appear

Table 9. Yields at different acidities for 1.0 M methanol
No metal ions present. Data from Table 1 corrected to 100% D_2O

	$G(HD)$	$G(D_2)$
0.1 N acid	4.12	0.44
0.01 N acid	3.96	0.48
Neutral	2.67	0.49
0.1 N $NaOD$	0.53	0.50

that at this methanol concentration in the absence of $Fe(III)$ all D atoms react with methanol and $G(HD)$ is a measure of $G_w(D)$. It seems reasonable to assume that this will also be the case at the other acidities in Table 9 in which case the results indicate a considerable fall in $G_w(D)$ as the pH increases. The change in $G_w(D_2)$ is much less. A similar phenomenon occurs in H_2O where we find that for 1.0 M methanol in neutral solution $G(H_2) = 1.72$ compared with 4.4 in 0.1 N sulphuric acid. The latter value is again about the same as that found with $5 \cdot 10^{-4}$ $Fe(III)$ present and can be taken as $G_w(H) + G_w(H_2)$. Moreover we observe the same yield viz. $G(H_2) = 1.60$, for 0.02 M and 0.10 M methanol in neutral solution which supports the above conclusion that all atoms are reacting with methanol. By analogy with the neutral D_2O observations, where $G_w(D_2)$ does not change appreciably, we conclude that the fall in $G(H_2)$ in neutral H_2O derives mainly from a decrease in $G_w(H)$.

Discussion

Rate Constants in H_2O and D_2O — Table 10 summarises the rate constant ratios obtained in Parts I and II. Of these k_2/k_1 in H_2O is in doubt and maybe 2.1 or 3.2. This arose (Part I) because it could not be established whether, in the particular experimental conditions, Fe^{2+}

reacted with H or with HO . For the same reason it was not possible to decide whether the value 5.9 applied to the $H + Fe^{2+}$ reaction (k_7) or to the $HO + Fe^{2+}$ reaction (k_5). The ambiguity does not arise in D_2O since the products differ.

We pointed out in Part I that in the reactions of $Fe(III)$ and $Cu(II)$ the metal may react in one or all of several ionic species. It is possible therefore that some change in the measured rate constants when transferring from H_2O to D_2O may result from the different amounts of these species present in the two solvents. However these are probably too small to vitiate the qualitative conclusions to be made from the data in Table 10.

Table 10. *Ratios of Rate Constants in H_2O and D_2O*
Solutions 0.1 N in acid

Reactants ¹	Ratio	In H_2O	In D_2O
$H, Fe(III)/MeOH$	k_2/k_1	2.1 or 3.2	2.6
$H, Cu(II)/MeOH$	k_4/k_1	33	27
$H, Fe^{2+}/MeOH$	k_7/k_1	(5.9)	2.4
$H, Q/MeOH$	k_8/k_1	770	—
$HO, Fe^{2+}/MeOH$	k_5/k_6	(5.9)	0.50

¹ For H read D in D_2O solvent.

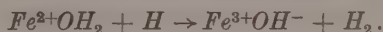
The first point to be made is that the reactions of methanol involve in each case the rupture of the $C-H$ bond and, on current theories of the origin of the isotope effect on reaction rates, there should be little change in rate when the reactant is changed from H to D or from OH to OD . Solvent effects are not likely to be appreciable. Hence any changes in the ratios of Table 10 in going from H_2O to D_2O will be due mainly to changes in the rate constants for the reactions of the ionic species.

On this basis the results show that there is no isotope effect on the reactions of $Fe(III)$ or $Cu(II)$ with H and D atoms (k_2 and k_4). On the other hand either the reactions of Fe^{2+} with H and D (k_7) or those of Fe^{2+} with OH and OD (k_5) do show an isotope effect, that in D_2O being slower as would be expected if $O-H$ and $O-D$ bonds were being broken. The maximum possible effect in such a mechanism calculated from the zero point energy difference would be a decrease of about eighteen fold, but usually only a small fraction of this is observed. Now if in Table 10 we identify the value 5.9 with k_5/k_6 , this would mean a decrease of twelve fold for the change to D_2O which is much bigger than is usually observed. Hence we conclude that the alternative assignment $k_7/k_1 = 5.9$

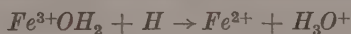
is correct. This means that the $Fe^{2+} + H$ reaction and not $Fe^{2+} + HO$ is mainly responsible for the deficiency ion $G(Fe^{2+})$ observed in certain conditions (Part I, Table 4), although the latter may make a small contribution as was found in D_2O .

The value $k_7/k_1 = 5.9$ in H_2O decreasing to 2.4 in D_2O is consistent with the expected isotope effect but does not agree with k_7/k_1 obtained using HART's value of k_4/k_7 in 0.01 acid⁴ and k_4/k_1 of Table 10. However, this is perhaps not surprising in view of the different acidities and therefore of ionic species present in the two systems.

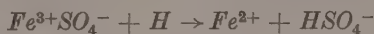
It would appear then that the reactions $H + Fe(III)$ or $Cu(II)$ do not show an isotope effect whereas $H + Fe^{2+}$ decreases in rate by more than twofold in going from H_2O to D_2O . HUDIS and DOBSON have shown that the $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ exchange reaction rate decreases by a similar factor in D_2O and have attributed this to the breaking of $O-H$ to $O-D$ bonds in the water of solvation of the ions. A similar explanation seems feasible for the $Fe^{2+} + H$ reaction since we have seen that it does not involve H_2^+ as has been supposed, but probably goes



In the $Fe(III)$ and $Cu(II)$ reaction we are in doubt as to the reacting species, but if these are the simple solvated ions Fe^{3+} and Cu^{2+} as seems probable from the work of SCHWARZ⁶, the mechanism

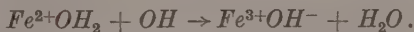


would be consistent with the lack of an isotope effect. Similarly reactions of the ion pairs, e. g.



should show no effect.

By analogy with the $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ exchange it seems likely that the $Fe^{2+} + OH$ reaction will be



If this is the case then from $k_5/k_6 = 0.50$ in D_2O we would expect k_5/k_6 in H_2O to be approximately unity.

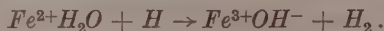
Separation Factors. — We find for low H_2O contents that the separation factor for "molecular" hydrogen $S_M = 3.1$ and for atomic products $S_A = 4.1$. WEISS et al.², for water of low D_2O content, find $S_M = 2$ and

⁴ HART, Radiation Res. 2 (1955) 33.

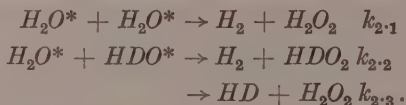
⁵ HUDIS and DOBSON, J. Amer. chem. Soc. 78 (1956) 911.

⁶ SCHWARZ, J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 4960.

for the hydrogen from deaerated ferrous sulphate $S = 3.6$. The latter contains both "molecular" and atomic products and when corrected for the contribution from the "molecular" hydrogen gives $S_A = 3.9$. The values of S_A for the two systems do not however refer to the same thing since whereas our value refers to the actual production of atoms, WEISS' value is a combination of this with the separation occurring in the process of forming molecules, viz:



WEISS et al. have explained their value $S_M = 2$ in terms of the formation of "molecular" hydrogen via excited water molecules viz:



For low HDO contents this scheme gives $S_M = 2k_{2.1}/k_{2.3}$, the factor 2 arising because, other things being equal, the probability of getting H_2 from a collision of $2H_2O^*$ is twice that from $H_2O^* + HDO^*$. They then assume $k_{2.1} = k_{2.3}$ to give $S_M = 2$. On this basis in 100% D_2O we should expect $S_M = 1/2$, i. e. a separation in favour of D which is not observed. The error in the above reasoning is in the assumption $k_{2.1} = k_{2.3}$, since for unit concentration of each species the number of collisions between like molecules is one half that between unlike molecules, i. e. other things being equal $k_{2.1} = \frac{1}{2} k_{2.3}$. The above mechanism only leads to isotope fractionation if $k_{2.1} \neq \frac{1}{2} k_{2.3}$.

The observation that S_A and S_M are significantly different might indicate that the atomic and molecular products have different origins. However, this does not necessarily follow since if, for example, atoms are the sole primary product, some isotope fractionation could occur in the competing processes of diffusion and combination in the ionisation tracks. Also the reaction



might occur in these regions, and it can be calculated from available data⁷ that if the equilibrium were completely established $S_A/S_M = 4.2$, i. e. if the reactions occurred at all they would tend to give $S_A > S_M$ as observed.

⁷ A. FARKAS, Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen (Cambridge University Press, 1935).

We can exclude the possibility that the reactions



occur to any appreciable extent, since we calculate that if the equilibrium were completely established it would give $S_A = 13$. Now if they occurred at all then, since they would compete with the reactions of the atoms with methanol, S_A would depend on the methanol concentration, which is not observed (Table 3). FARKAS⁸ concluded that these reactions were absent in his photochemical systems.

We can find no reasonable explanation for isotope fractionation in terms of subsequent reactions of the atoms and it seems probable that it occurs in the process of atom formation. Two views are current on the mechanism for this. MAGEE et al.⁹ consider both H and OH to be formed from a highly excited water molecule which is produced when the ion H_2O^+ recaptures its electron. LEA¹⁰ and PLATZMANN¹¹ envisage the electron escaping from H_2O^+ and existing, possibly attached to a water molecule, until the reorientation of solvent molecules allows the reaction



to occur.

Now the fact that isotope fractionation occurs implies that the difference in zero point energies between H and D compounds causes different rates of formation of H and D - possibly by an effect on the activation energies involved. In MAGEE's mechanism this would seem unlikely in view of the high excitation energy which will result from the neutralisation of H_2O^+ , and the only other apparent sources of fractionation are the ionisation step and the exchange



which might occur prior to neutralisation. However neither of these involve the breaking of bonds and are not likely to be effective.

On the other hand it is reasonable to expect that the formation of $H + OH^-$ from H_2O^- in the LEA mechanism will require activation energy and will therefore give isotope fractionation.

⁸ A. and L. FARKAS, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 1120.

⁹ MAGEE, Ann. Rev. Nuclear Sci. **3** (1954) 171.

¹⁰ LEA, Actions of Radiations on Living Cells (Cambridge University Press, 1955).

¹¹ PLATZMANN and FROEHLICH, Physic. Rev. **92** (1953) 1152.

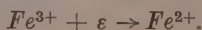
Primary Yields. The primary yield at low solute concentrations in H_2O and D_2O are given in Table 11. The increase in $G(Fe^{3+})$ for aerated $FeSO_4$ in D_2O is seen to arise from an increase of $G_w(D)$ over $G_w(H)$ and of $G_w(D_2O_2)$ over $G_w(H_2O_2)$. Assuming the energy absorption in the two solvents to be the same, the differences in primary yields presumably arise from differences in diffusion and combination rates between H and OH in H_2O and D and OD in D_2O . On this basis it might be expected that the lower diffusion rates of D and OD and slightly higher viscosity of D_2O would tend to give higher "molecular" yields and lower radical yields in D_2O . However although $G_w(D_2O_2) > G_w(H_2O_2)$ and $G_w(OD) < G_w(OH)$, we find $G_w(D_2) = G_w(H_2)$ and $G_w(D) > G_w(H)$.

Table 11. *Primary Yields G_w in H_2O and D_2O*

G_w		G_w	
H	3.3	D	3.75
OH	2.8	OD	2.45
H_2	0.64	D_2	0.62
H_2O_2	0.87	D_2D_2	1.27

Effect of Solutes on Primary Yields. The direct measurement of the "molecular" hydrogen in D_2O has confirmed the conclusions drawn from the work in H_2O (Part I) that the yield is decreased appreciably by $Cu(II)$ and $Fe(III)$ at higher concentrations. The effect of high methanol concentrations, which could not be observed in H_2O , is similar, and it may be presumed from the decrease in $G_w(H_2O_2)$ observed in H_2O at high methanol concentrations, that $G_w(D_2O_2)$ is also decreased. It is also confirmed that the relative efficiencies of the solutes in decreasing $G_w(D_2)$ bears no relation to their reaction rates with D atoms. Also, whereas with the metal ions $G_w(D)$ is substantially decreased (as was found for $G_w(H)$ in H_2O), with methanol $G_w(D)$ is increased slightly. High concentrations of all the solutes give appreciable increases in $G(Fe^{2+})$, which at low concentrations is a measure of the radical yield.

Although some of these observations can be explained by the solute interfering with the radical combination reactions in the track⁶, others — in particular the different effects on $G_w(H_2)$ and the decrease in $G_w(H)$ by the metal ions — indicate the presence of some additional process. For this we suggest electron capture by the metal ions e. g.



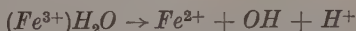
This will probably lead to a highly excited ferrous ion which in the absence of energy loss by emission may react with water, but photochemical evidence indicates that the net efficiency of this reaction is low due to the highly efficient back reaction.

The electron capture by the metal ions will compete with the atom production step:



which immediately explains the decrease in $G_w(H)$ observed. Also by reducing the concentration of atoms in the track $G_w(H_2)$ will be decreased, if H_2 is formed by atom combination. The electron capture reaction will in effect, replace some of the H in the track by Fe^{2+} , so that the combination $H + HO$ and $H + H$ will be partially replaced by $Fe^{2+} + OH$ and $Fe^{2+} + H$. However, recent work shows that the Fe^{2+} reactions are likely to be slower than the combination reactions so that less of the reactive species will be removed by intra-track reactions before escaping by diffusion. Hence in these conditions more efficient use is made of the primary radicals and as a result $G(Fe^{2+})$ will be increased as is observed.

It is possible of course that interference with the combination reactions is superimposed upon the electron capture process and also contributes to the decrease in $G_w(H_2)$ and increase $G(Fe^{2+})$. In addition an increase in $G(Fe^{2+})$ might result from the excitation of the metal ions by "sub excitation" electrons the possible importance of which has been recently pointed out¹². The transition metal ions would seem to be particularly susceptible to such excitation, and photochemical evidence indicates that the reaction



would be fairly efficient with excitation energies much lower than those required to excite water.

Electron capture by methanol at high concentrations may also occur, but since this is likely to give



it would have no effect on the atom concentration and hence on $G_w(D)$ and $G_w(D_2)$. For methanol however, interference with radical combination reactions gives a reasonable explanation of the observations. Thus the extent of the decrease in $G_w(D_2)$ is about half the

¹² PLATZMANN, Radiation Res. 2 (1955) 1.

increase in $G_w(D)$ (Table 8), and the increase in $G(Fe^{2+})$ is approximately that expected from the decreases in $G_w(D_2)$ and $G_w(D_2O_2)$.

Effect of pH on Yields. Our conclusion that $G_w(H)$ decreases appreciably in going from 0.1 N acid to neutral solution contrasts with HART's work¹³ which indicated little change even up to pH 11.6. The difference between the two systems is that we have used methanol to react with H atoms and measured $G(H_2)$ to obtain $G_w(H)$, whereas HART used oxygen and measured $G(H_2O_2)$. We have obtained results similar to HART's with acetic acid + oxygen¹⁴. The different findings seem to indicate the presence at higher pH s of some species which will reduce oxygen to hydrogen peroxide but, unlike H atoms, will not react with methanol to give H_2 . These requirements would be met by the solvated electron or the ion H_2O^- , and the observations suggest an equilibrium



which is shifted to the right in acid solutions.

Summary (Part II)

An investigation of the kinetics of oxidation of methanol in D_2O by X-rays is described which parallels that in H_2O described in Part I. It is confirmed that $G(Fe^{3+}) = 17.6$ for $FeSO_4$ in D_2O containing 0.8 N acid. Values of the primary yields $G_w(D)$, $G_w(OD)$, $G_w(D_2)$ and $G_w(D_2O_2)$ are obtained for low solute concentrations. These are effected by high concentrations and it is found that (i) $G_w(D_2)$ is decreased by $Fe(III)$, by $Cu(II)$ and by methanol; (ii) $G_w(D)$ is decreased by $Fe(III)$ and by $Cu(II)$ but is increased by methanol. An explanation of these effects is suggested in terms of electron capture by the metal ions and interference with radical combination by methanol. $G_w(D)$ and $G_w(H)$ are found to decrease with increase of pH . Isotope fractionation factors for the formation of atomic and "molecular" hydrogen are obtained and are considered to favour the mechanism of primary atom formation by electron capture by water rather than by ion neutralisation.

Relative rates are obtained for the reactions of methanol, Fe^{2+} , $Fe(III)$ and $Cu(II)$ with deuterium atoms. The Fe^{2+} reaction rate is independent of acidity which shows that D^+ or D_2^+ do not participate. The reaction of Fe^{2+} with D in D_2O is slower than that of H in H_2O whereas there is no isotope effect for the $Cu(II)$ and $Fe(III)$ reactions. Mechanisms involving solvated water give a reasonable explanation of these observations. The relative rates of reaction of methanol and Fe^{2+} with OD are also obtained.

Chemistry Department. The University, Manchester

¹³ HART, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 4198.

¹⁴ BAXENDALE and THOMAS, to be published.

The Nature of a *Cu-Ni* Catalyst from its Reaction with Hydrogen Chloride

By

TOYOSABURO TAKEUCHI, FUSAE SHIBATA and MASAKAZU SAKAGUCHI

With 1 figure

(Received 12. 11. 57)

The reaction between hydrogen chloride gas and a copper-nickel catalyst (12% *Ni*) prepared from copper and nickel nitrates was carried out at the temperature of 150°C., and the amounts of copper and nickel ions produced by the reaction were measured by means of the polarographic method. The amount of copper ions obtained by the reaction increased as the amount of the consumption of hydrogen chloride increased, however, that of nickel kept almost constant at only about 0.3% of all the nickel which was contained in the catalyst. From the result, it was concluded that the nickel obtained by the reaction does not exist in a homogeneous state, but in the state of small particles, scattered on the surface of the copper.

Many investigations¹ have been done so far concerning mixed copper-nickel catalysts prepared from their salts. The structural analysis of such catalysts by X ray diffraction indicated that copper and nickel exist in form of an alloy. The electron diffraction study of this sort of catalyst by YAMAGUCHI² and one of us³ shows, however, that the surface is much more complex, i. e., consists of not only an alloy of various composition but also of phases pertaining to each component. In order to find out the surface nature of this catalyst, an attempt was made previously by two of us⁴ with a 1% *Ni* catalyst, in which the reaction of gaseous hydrogen chloride with the catalyst was utilized.

¹ For example, see; E. A. OWEN and I. PICKUP, *Z. Kristallogr.* **88** (1935) 116; R. J. BEST and W. W. RUSSELL, *J. Amer. chem. Soc.* **76** (1954) 838; K. HALL and L. ALEXANDER, *J. phys. Chem.* **61** (1957) 242.

² S. YAMAGUCHI, *Z. physik Chem.* **10** (1957) 340.

³ S. YAMAGUCHI and T. TAKEUCHI, *J. Colloid Sci.* **12** (1957) 236.

⁴ T. TAKEUCHI and M. SAKAGUCHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **30** (1957) 177.

A similar investigation was performed now with 12% nickel, the result of which was compared with the previous data, and the surface nature of the mixed catalyst was discussed.

Experimental

The procedure and apparatus were almost the same as already described in an earlier publication⁴. Pure copper and nickel were subjected to the reaction with hydrogen chloride for comparison. 2.0 g of pure copper, the same amount of the copper-nickel catalyst and 0.5 g. of pure nickel were placed respectively in different pyrex boats side by side in a reaction vessel which was connected with a vacuum system. The reaction vessel was also made of pyrex to avoid the reaction of hydrogen chloride with the glass wall.

Copper and nickel were prepared as usual from their nitrates. The copper-nickel catalyst (12% Ni) was prepared by mixing the nitrate solutions, drying the mixture gently on a water bath and then igniting in an electric furnace at about 500°C. Hydrogen used for the reduction was prepared by electrolysis and purified by diffusion through a palladium thimble. Hydrogen chloride was prepared by heating concentrated hydrochloric acid. The gas evolved was condensed in a trap cooled by liquid oxygen, distilled in vacuum and then dried over phosphoric pentoxide for about two weeks.

The catalysts were reduced at the constant temperature of 200°C. in a hydrogen atmosphere for about three weeks. After the reduction, these samples were degassed at 10^{-4} mm. Hg and 200°C., for three hours, then the temperature of the reaction vessel was lowered down to the reaction temperature (150°C.), and the liquid oxygen bath of the *U* tube connected with the reaction vessel was replaced by an ice bath, and a known quantity of hydrogen chloride was admitted to the vessel. After a recorded time, the reaction of hydrogen chloride with the catalyst was stopped by replacing the ice bath by liquid oxygen. The hydrogen chloride consumed by the reaction was determined from the pressure drop of the reaction gas in the vessel, when the *U* tube was cooled by the liquid oxygen bath, it being assumed that the non-condensable gas was hydrogen produced by the reaction. After the reaction, the vessel was cut open, and the samples were drawn out, and washed with distilled water until no chlorine ion was detected by reaction with silver nitrate. The amount of metallic ions, Cu^{++} and Ni^{++} produced by the reaction was determined by the polarographic method.

The surface areas of the catalysts were determined by the B.E.T. method at $-183^{\circ}\text{C}.$, using ethylene and assuming $17.1 \text{ \AA}^2/\text{molec.}$ for its cross sectional area.

Results and Discussion

Table 1 shows the B.E.T. areas of the catalysts. In Table 2 the data obtained by the reaction with hydrogen chloride are summarized, where S and M denote the components (copper or nickel) and the mixed catalyst (copper-nickel) respectively. Column 4 shows the amount of hydrogen chloride consumed by the reaction. Column 6 shows the number of ions produced by the reaction per 1 g. of the catalyst. Column 7 shows the apparent number of atomic layers attacked by hydrogen chloride. The numbers of atoms on the surface of the catalysts were calculated according to the assumption proposed by YAMAGUCHI⁵, that the copper catalyst exposes a (100) face, and the nickel catalyst (100) and (110) faces in the ratio of 2 to 1. The lattice constants used in these calculations were 3.61 \AA for copper, and 2.49 and 3.52 \AA respectively for nickel.

From column 8, the average ratio of the rates of reaction between hydrogen chloride and pure copper or nickel can be given as 15 to 1. Now assuming that the catalyst is perfectly homogeneous with respect to the two components, and moreover that the component metals react with hydrogen chloride in the same manner as they do alone, then the relation of the amount of nickel reacted to that of copper is given by the full line shown in Fig. 1. Experimental data are given, on the other hand, by circles. As is apparent in the figure, the experimental result does not fit the line at all. Therefore, it follows that nickel and copper are not mixed up to give a homogeneous phase.

The number of nickel atoms is almost constant with the average value of $3.8 \cdot 10^{19}$ per g. of the catalyst, in spite of the great variation of the number of copper atoms. The relation between the number of nickel atoms and that of copper atoms which can be represented as a parallel to the horizontal axis, would mean that the proportion of nickel in the surface of the catalyst is far higher than in the interior.

Table 1. *Surface areas of the Copper, Nickel, and Copper-Nickel (12% Ni) Catalysts*
($\text{m}^2/\text{g.}$, 200°C. Reduced)

Catalyst	Area
<i>Cu</i>	0.47
<i>Ni</i>	4.9
<i>Cu-Ni</i>	3.3

⁵ S. YAMAGUCHI, Japan Chem. Meeting, April (1949).

Table 2. *Data on the reactions between hydrogen chloride and catalysts (150°C.)*

No.	HCl Initial pressure mm Hg	Time hr.	ΔP mm Hg	Sample	No. of ions produced/g.	No. of ions produced/ No. of surface sites	$N(Cu)$: $N(Ni)$
1	411	44.5	164	S { Cu	1.29×10^{20}	18.0	13.8
				S { Ni	8.52×10^{19}		
				M { Cu	1.35×10^{20}		
				M { Ni	5.95×10^{19}		
2	248	21.5	146	S { Cu	8.98×10^{19}	12.5	14.2
				S { Ni	5.62×10^{19}		
				M { Cu	9.72×10^{19}		
				M { Ni	5.92×10^{19}		
3	230	16.0	112	S { Cu	5.04×10^{19}	7.00	12.1
				S { Ni	3.72×10^{19}		
				M { Cu	4.47×10^{19}		
				M { Ni	1.57×10^{20}		
4	197	17.9	110	S { Cu	2.57×10^{19}	3.57	11.9
				S { Ni	1.91×10^{19}		
				M { Cu	2.57×10^{19}		
				M { Ni	5.62×10^{19}		
5	260	16.0	96	S { Cu	7.23×10^{19}	10.1	20.2
				S { Ni	3.02×10^{19}		
				M { Cu	5.62×10^{19}		
				M { Ni	3.66×10^{19}		
6	268	7.1	36	S { Cu	2.16×10^{19}	3.00	17.6
				S { Ni	1.10×10^{19}		
				M { Cu	6.75×10^{18}		
				M { Ni	4.01×10^{19}		
7	322	7.0	22	S { Cu	8.92×10^{18}	1.24	19.4
				S { Ni	4.08×10^{18}		
				M { Cu	3.55×10^{18}		
				M { Ni	5.95×10^{19}		
8	249	7.0	21	S { Cu	3.70×10^{18}	0.515	14.7
				S { Ni	2.23×10^{18}		
				M { Cu	2.54×10^{18}		
				M { Ni	1.03×10^{19}		
9	39	1.4	11	S { Cu	7.00×10^{18}	0.972	14.7
				S { Ni	4.26×10^{18}		
				M { Cu	8.92×10^{18}		
				M { Ni	2.96×10^{19}		

No.	HCl Initial pressure mm Hg	Time hr.	ΔP mm Hg	Sample	No. of ions produced/g.	No. of ions produced/ No. of surface sites	$N(\text{Cu})$: $N(\text{Ni})$
10	323	0.17	8	S { Cu	2.34×10^{18}	0.325	15.5
				Ni	1.34×10^{18}		
				M { Cu	1.12×10^{18}		
				Ni	1.80×10^{19}		
11	275	0.05	5	S { Cu	8.01×10^{17}	0.111	13.9
				Ni	5.05×10^{17}		
				M { Cu	3.28×10^{17}		
				Ni	2.68×10^{19}		

The average number of surface nickel atoms is supposed to be about 0.3% of the total amount of nickel. Therefore, nickel may exist primarily in the far interior of the particle or compose a kind of alloy with copper which is inactive to hydrogen chloride. Anyhow, it is quite evident that nickel exists heterogeneously in the mixed catalyst. The open circles in the figure show the result with a 1% nickel catalyst investigated previously⁴. It is interesting to note that the 1% nickel catalyst behaves similarly as that with 12% nickel (closed circles). The average number of nickel atoms on the unit area of the surfaces can be given as $3.5 \cdot 10^{19}$ and $1.2 \cdot 10^{19}$ for the catalyst of 1% nickel and that

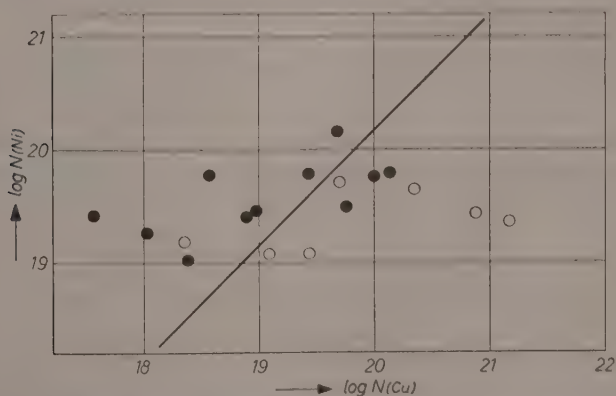


Fig. 1. The relationship between the number of Cu^{++} and that of Ni^{++} obtained by the reaction from 1 g. of Cu-Ni catalyst.

● 12% Ni Catalyst, ○ 1% Ni-Catalyst.

of 12% nickel respectively. The values are far greater (about 4 or 1.5 times) than that being necessary to cover the unit area of the surface.

We might now refer to our recent investigation⁶ on the hydrogenation of benzene over the copper-nickel mixed catalyst and chemisorption experiments for hydrogen on the same catalyst.

The heat of adsorption of hydrogen on the copper-nickel catalyst (12% Ni) was very similar to that of pure copper, being vastly different from that of pure nickel. This reveals that the surface of the catalyst is mainly composed from copper. Therefore, it is pertinent to assume that the nickel found by the reaction of hydrogen chloride with the catalyst exists in the form of small particles, scattered and adhering on the surface of the copper particles. KUCZYNSKI⁷ had found that a small particle of nickel placed on a copper plate sinters to the plate forming a very deep groove in the copper around the junction, when heated in hydrogen. This indicates that the decrease of the surface area of copper by the heat treatment is prevented by the existence of nickel particles. In our experiment, it was found that the amount of nickel on unit area of the catalyst was smaller in the prevention of the sintering of copper by the addition of nickel would be especially effective when the nickel content increases.

A sudden drop was also found⁶ in the catalytic activity of hydrogenation as well as in the hydrogen adsorption per unit area of the catalyst when the proportion of nickel increased from 1% to 12%. This might be understandable if the amount of nickel exposed decreases with increasing nickel content.

Faculty of Literature and Science Toyama University, Toyama, Japan

⁶ T. TAKEUCHI, T. OKANO and T. TAKABATAKE, To be published shortly.

⁷ G. C. KUCZYNSKI, *J. Metals* **185** (1949) 813; G. C. KUCZYNSKI, *ibid.* **187** (1949) 169.

Mechanism of Oxidation Reactions of Bromine

I: A Kinetic study of the Reaction between Glucose and Alkaline Bromine

By

K. C. GROVER and R. C. MEHROTRA

With 1 figure

(Received 21. 10. 57)

Summary

The kinetics of the reaction between glucose and alkaline bromine has been studied. The reaction has been shown to be bimolecular with a temperature coefficient of 2.6 — 2.7 (15° — 25°C) in strongly alkaline solutions.

The effect of the pH on the bimolecular constant of the above reaction has been studied in the pH range 4 — 13. It has been shown that the bimolecular constant becomes maximum in the pH range 7.79 — 7.89. The observed bimolecular constants are plotted against the pH of the reaction media.

The variation of $HBrO$ content in a solution of bromine has been calculated by employing constants already given in the literature, and these calculated values have been plotted against the pH of the medium.

The two curves obtained above are almost identical showing that the active oxidising agent in bromine solution is the unionised hypobromous acid molecule.

In an extensive study^{1, 2} to investigate the analytical uses of alkaline bromine, a comparison of the oxidising properties of bromine in solutions of varying pH was undertaken and the qualitative results achieved have been represented in the table 1 below:

A perusal of the results in the above table shows that neutral molecules like glucose or cation producing species like ammonia are oxidised with greater facility by alkaline solution of bromine, but acidic substances like formic and oxalic acids are better oxidised in acidic solutions. In view of the above findings, it was considered of interest to investigate the effect of pH on the reaction rate of various substances. A survey of the literature revealed that although some kinetic studies have been made for oxidations with bromine in acidic

¹ K. C. GROVER and R. C. MEHROTRA, Z. analyt. Chem. (in press).

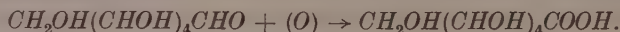
² K. C. GROVER and R. C. MEHROTRA, Z. analyt. Chem. (in press).

solutions³⁻⁹, no kinetic studies have so far been made with alkaline bromine which has been found to be a better oxidising agent for substances like glucose, ethanol, isopropanol and ammonia. In the present communication the results of a preliminary kinetic study are described for the reaction between glucose and bromine (particularly in the alkaline range).

Table 1. *Oxidation velocity with bromine*
(Fast reaction indicates completion within 10 minutes)

No.	Name of the compound	Qualitative oxidation rate with	
		acidic Bromine	alkaline Bromine
1	Glucose	Slow	Fast
2	Cane Sugar	Slow	Fast
3	Tartar Emetic	Fast	Fast
4	Arsenidous Oxide	Fast	Fast
5	Pot. Ferrocyanide	Fast	Fast
6	Sod. Formate	Fast	Slow
7	Sod. Oxalate	Fast	Slow
8	Red Phosphorus	Medium (Complete)	Medium (Incomplete)
9	Pot. Sulphocyanide	Fast	Fast
10	Ammonium Chloride	Slow	Fast
11	Urea	Slow	Fast
12	Thiourea	only <i>S</i> oxidised	Fast (Complete oxidat.)
13	Acetamide	Slow	Fast
14	Benzamide	Slow	Fast
15	<i>n</i> -Butyl Alcohol	Slow	Medium
16	Ethyl Alcohol	Slow	Medium
17	Acetone	Slow	Fast
18	Isopropyl Alcohol	Slow	Medium

Bromine reacts with dilute caustic soda solutions to give a mixture of NaBr , NaBrO and NaBrO_3 with probably a little NaBrO_2 . It was first established that alkaline bromine oxidises glucose quantitatively to gluconic acid:



³ M. ROLOFF, Z. physik. Chem. **13** (1894) 346.

⁴ A. BERTHOND and H. BELLENOT, J. chem. Physics **21** (1924) 308.

⁵ E. JOSEFOWIEZ, Rozz. Chem. **8** (1928) 123.

⁶ R. O. GRIFFITH, A. McKEOWN and B. MARKOWER, Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 107.

⁷ H. A. LIEBHAFSKY and B. MARKOWER, Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 597.

⁸ C. N. HINSHELWOOD, J. chem. Soc. [London] (1947) 694-701.

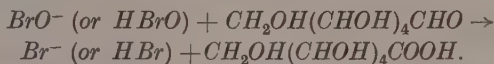
⁹ Y. KMOLLER and B. PERLMUTTER, HAYMANN, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 3212.

Out of the two possible oxidising agents (hypobromite and bromate), it was definitely established that alkaline solutions of pure alkali bromate do not oxidise glucose noticeably and hence the active oxidising agent was expected to be the hypobromite (Table 2).

Table 2. *Effect of addition of alkaline $KBrO_3$ to glucose*

No.	$KBrO_3$ (0.01 N) ml.	Glucose (0.01 N) ml.	Unused BrO_3' (0.01 N) ml.	Used BrO_3' (0.01 N) ml.	Remarks
1	10	10	10.0	nil	$KBrO_3$ in alkaline medium is inactive as an oxidising agent towards glucose.
2	15	10	15.0	nil	
3	20	10	20.0	nil	

A kinetic study of the reaction in strongly alkaline solutions (pH 13) has shown it to be of second order with a temperature coefficient of 2.62–2.75 in the temperature range 15–25°C. Further, by applying the isolation method, it has been shown that the reaction is of first order with respect to hypobromite. Equally, the corresponding studies by the isolation method with glucose showed it to be essentially of first order, although very reproducible results could not be obtained due to analytical difficulties. This indicates that the oxidation reaction can be represented simply as:



The observed absence of the salt effect on the rate indicated that the reaction did not occur between ionic species.

A preliminary investigation of the effect of pH on the rate of reaction revealed that the reaction is the fastest in the pH range 7.79 to 7.89, and the rate constant when plotted against pH gives the curve A as shown in figure (1).

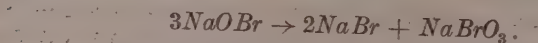
Experimental

Materials: Pure bromine was prepared by distilling it with KBr and ZnO . All other substances employed were B. D. H. analar products and were used without any further purification.

Reagents: (a) 0.005 molar solution of bromine was prepared by reacting bromine with dilute caustic soda solution in excess (i. e. 2.0 ml. of $N-NaOH$ per litre) when as is well known the following reaction takes place:



The hypobromite slowly decomposes into bromate and bromide



The kinetics of the latter reaction has been studied by a number of workers¹⁰⁻¹⁴, who have shown that the decomposition is slowest in the alkaline range, and it was established that the hypobromite content of the solution does not vary appreciably during the time of the experiments (generally 1 hour).

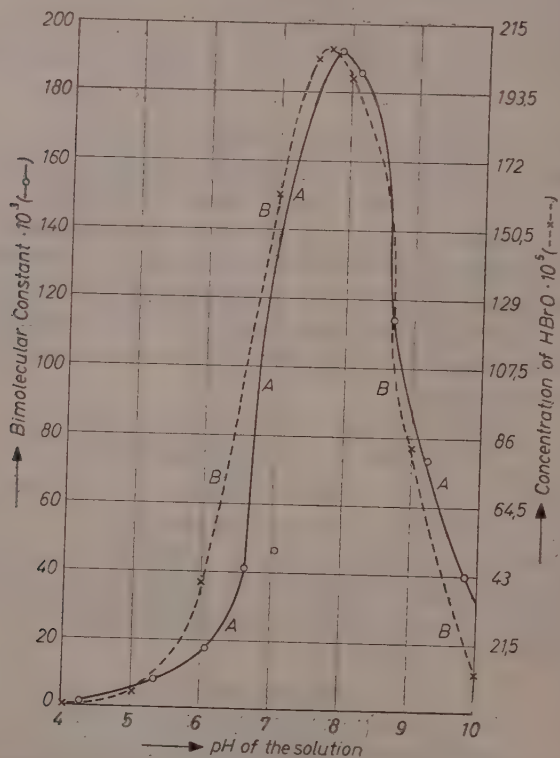


Fig. 1. Oxidation velocity constant \circ and $[\text{HBrO}] \times$ as functions of pH

¹⁰ E. A. SHILOV, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 490.

¹¹ H. A. LIEBHAFSKY and B. MARKOWER, J. phys. Chem. **37** (1933) 1037.

¹² R. M. CHAPIN, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2211.

¹³ C. F. PRUTTON and S. H. MARON, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1652.

¹⁴ L. FARKAS and M. LEWIN, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 5766.

For the analytical estimations of the compounds in the above alkaline solutions of bromine, the following procedures were adopted:

1. Total bromine ($Br_2 + HBrO + HBrO_3$) in the solution was estimated by treating with excess potassium iodide in acidic solution and titrating against thiosulphate.

2. $HBrO$ content (a) was determined by titration against arsenite solutions and this experimentally determined value was used in the calculations of the kinetic studies.

3. $HBrO_3$ content was determined by first destroying the $HBrO$ and Br_2 by addition of excess glucose in alkaline solution and then treating the $HBrO_3$ with KI in acidic solution.

For experiments for the study of the effect of varying pH on the reaction rate, an aqueous 0.0125 molar solution of bromine in potassium bromide (containing 8 gms. KBr per litre) was prepared to which requisite quantities of different buffers were added. It was initially established in some preliminary experiments that the material employed for the preparation of buffer solutions had no specific catalytic activity on the reaction rate. Further, the pH of the solution was experimentally determined with the help of a Philips pH meter (reading up to 3rd place of decimal) both before and after the experiment. For standardising the instrument its asymmetric potential was determined by employing a 0.05 M solution of potassium hydrogen phthalate (pH . 4.005 at $25^\circ C$).

Procedure: For experiments on the kinetics of the bromine-glucose reaction, 50 ml. of 0.005 molar bromine was taken, different quantities of 0.005 molar glucose solution were added and the whole made up to 100 ml. The time of draining of the glucose solution from the pipette was noted and its half time was taken as the time for the beginning of the reaction. At definite intervals, 10 ml. of the reaction mixture was pipetted out and added to an excess of potassium iodide and dilute sulphuric acid (3.0 ml. of 0.1 NKI and 2.5 ml. $N \cdot H_2SO_4$). The iodine evolved was titrated against 0.002 N sodium thiosulphate using starch as indicator. The difference between the two titre values (i. e. of blank and that of reaction mixture) at definite intervals of time represented the amount of glucose oxidised at a particular stage.

For experiments on the effect of varying pH , 50 ml. or 100 ml. of 0.0125 molar solution of bromine was taken, the requisite quantities of buffer solution were added and the whole made up to 250 ml. 50 ml. of this 0.0025 molar or 0.0050 molar solution of bromine was taken, the requisite quantity of glucose solution (0.0025 or 0.005 molar) was added and the volume made up to 100 ml. At definite intervals, 10 ml. of the reaction mixture was pipetted out and titrated against 0.002 N sodium thiosulphate.

The following tables indicate the nature of results obtained. Here, (a) stands for the initial hypobromite concentration (in terms of 0.002*N* thiosulphate solution with which final titrations have been carried out), and (b) for the initial glucose concentration.

Table 3. *Reaction order with respect to hypobromite*

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}; \text{Temp.} = 15^\circ\text{C} \pm 0.1; a = 12.3; b = 125.0$$

No.	Time minutes	<i>x</i> ml.	k_1	$k \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$
1	6	6.05	0.1128	11.28
2	12	9.5	0.1233	12.33
3	18	10.7	0.1133	11.33
4	24	11.7	0.0971	9.71
5	30	12.3	0.0836	8.36

Table 4a. *Overall reaction order*

(2nd order constants using unequal concentration)

$$k_2 = \frac{2.303}{(a-b)t} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}; \text{Temp.} = 15^\circ\text{C} \pm 0.1; a = 22.6; b = 10.0$$

No.	Time minutes	<i>x</i> ml.	k_2	$k \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ mole}^{-1} \text{ litre}^1$
1	9	1.8	0.00101	1.01
2	18	3.05	0.00095	0.95
3	27	4.1	0.00096	0.96
4	36	5.2	0.000104	1.04
5	45	5.9	0.00103	1.03
6	54	6.5	0.00104	1.04
7	63	6.9	0.00101	1.01
8	72	7.3	0.00101	1.01

Average: 1.01

The above reaction was repeated at 20°C and 25°C, keeping other conditions constant and the average value of the second order constants obtained are given below in table 4b. The reaction was then repeated at 25°C after addition of 1.6 gms. of *KCl* to the reaction mixture before making it up to 100 ml. The constancy of the average rate constant indicates that there is no noticeable salt effect on the rate of reaction.

In table 5b below are given the rate constants when the reaction was repeated at 20°C and 25°C, keeping other conditions the same as for the reaction in table 5a.

Table 4b. 2nd order constant at different temperatures and salt effect on the reaction

Temp. °C	$k_2 \cdot 10^{-1}$ min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹	Temp. Coefficient (15–25°C)
15	1.01	—
20	1.66	—
25	2.78	2.75
25	2.81	—

(in presence of *KCl*)

Table 5a. 2nd order constants using equal concentration

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}; \text{Temp.} = 15^\circ\text{C} \pm 0.1; a = 22.6; b = 22.6$$

No.	Time minutes	<i>x</i> ml.	k_2	$k \cdot 10^{-1}$ min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹
1	10	4.4	0.00106	1.06
2	20	7.8	0.00116	1.16
3	30	9.5	0.00107	1.07
4	40	11.1	0.00105	1.05
5	50	12.3	0.00105	1.05
6	60	13.2	0.00103	1.03
7	70	14.25	0.00107	1.07
8	80	14.90	0.00107	1.07
9	90	15.55	0.00108	1.08

Average: 1.07

Table 5b. 2nd order constant at different temperatures

Temp. °C	$k_2 \cdot 10^{-1}$ min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹	Temp. Coefficient (15–25°C)
15	1.07	—
20	1.77	—
25	2.80	2.62

Studies on the Effect of pH on the Reaction Rate at 15°C + 0.1

For the sake of brevity only the data at three *pH* values are represented in separate tables to indicate the types of results obtained. The reaction was studied at different values of *pH* and these results are finally tabulated in table 7.

Table 6a

Initial $pH = 5.65$; Final $pH = 4.98$; Mean $pH = 5.31$; $a = 10.3$, $b = 10.3$

No.	Time minutes	x ml.	k_2	$k \cdot 10^{-1}$ min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹
1	15	1.3	0.000934	0.934
2	30	2.2	0.000878	0.878
3	45	2.85	0.000825	0.825
4	60	3.4	0.000797	0.797
5	75	3.9	0.000789	0.789
6	90	4.4	0.000804	0.804
7	105	4.8	0.000806	0.806
8	120	5.2	0.000824	0.824
9	135	5.5	0.000824	0.824

Average: 0.831

Table 6b

Initial $pH = 7.89$; Final $pH = 7.79$; Mean $pH = 7.84$; $a = 12.7$, $b = 12.7$

No.	Time minutes	x ml.	k_2 (Bimolecular constant)	$k \cdot 10^{-1}$ min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹
1	3	5.2	0.0182	18.2
2	6	7.4	0.0183	18.3
3	9	8.7	0.0190	19.0
4	12	9.5	0.0194	19.4
5	15	10.0	0.0194	19.4
6	18	10.4	0.0197	19.7
7	21	10.7	0.0205	20.5

Average: 19.2

Table 6c

Initial $pH = 11.5$; Final $pH = 10.98$; Mean $pH = 11.24$; $a = 23.6$, $b = 23.6$

No.	Time minutes	x ml.	k_2 (Bimolecular constants)	$k \cdot 10^{-1}$; min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹
1	9	7.6	0.00222	2.22
2	18	11.15	0.00210	2.10
3	27	13.1	0.00196	1.96
4	36	14.9	0.00201	2.01
5	45	16.3	0.00210	2.10
6	54	17.2	0.00210	2.10
7	63	18.1	0.00221	2.21
8	72	18.7	0.00224	2.24
9	81	19.3	0.00234	2.34

Average: 2.14

Table 7
Temp. = $15^{\circ}\text{C} \pm 0.1$

No.	Initial <i>pH</i>	Final <i>pH</i>	Average <i>pH</i>	k_2 (Bimolecular constant)	$k \cdot 10^{-1}$; min^{-1} $\text{mole}^{-1} \text{ litre}^1$
1	4.44	4.07	4.25	0.00015	0.15
2	5.65	4.98	5.31	0.000831	0.831
3	6.35	5.75	6.05	0.00179	1.79
4	6.85	6.37	6.60	0.00412	4.12
5	7.28	6.80	7.04	0.00464	4.64
6	7.66	7.27	7.46	0.00688	6.88
7	7.89	7.79	7.84	0.0192	19.2
8	8.28	7.98	8.13	0.01857	18.57
9	8.80	8.60	8.70	0.0114	11.4
10	9.33	9.15	9.24	0.00733	7.33
11	9.85	9.79	9.82	0.00399	3.99
12	11.5	10.98	11.24	0.00214	2.14
13	13.4	13.4	13.4	0.00107	1.07

Results and Discussion

The data in tables 3, 4a, 4b, 5a and 5b indicate that the reaction between glucose and hypobromite is of the first order with respect to both the above reactants, and the overall reaction rate conforms to the equation for a second order reaction.

Further, it has been shown that the rate constant changes appreciably with the *pH* of the medium. The attainment of a maximum value by the rate of reaction in the *pH* range 7.79–7.89 appeared to be difficult to understand at first sight. However, a calculation (shown below) of the *HBrO* content in a solution of bromine indicated that it also becomes maximum in the *pH* range 7.7–7.8. For these calculations, the following equilibria in solution have been employed:

$$\frac{[H^+][BrO^-]}{[HBrO]} = 2.0 \cdot 10^{-9} \quad (\text{value obtained by E. A. SHILOV}^{15}) \quad (1)$$

$$\frac{[H^+][Br^-][HBrO]}{[Br_2]} = 3.2 \cdot 10^{-9} \quad (\text{value obtained by LIEBHAFSKY}^7) \quad (2)$$

$$\frac{[Br^-][Br_2]}{[Br_3^-]} = 5.6 \cdot 10^{-2} \quad (\text{value obtained by R. O. GRIFFITH, A. McKEOWN and WINN}^6). \quad (3)$$

In addition to the above, a fourth relationship can be represented as the concentrations of the different forms in which bromine appears

¹⁵ E. A. SHILOV, Zhur. Fiz. Khim **24** (1950) 702.

in the solution, viz., $[Br_2]$, $[HBrO^-]$, $[BrO^-]$, and $[Br^-_3]$ all add up to the total concentration $[C]$ of the bromine added:

$$[HBrO] + [BrO^-] + [Br_2] + [Br^-_3] = C. \quad (4)$$

The concentration of potassium bromide in the reaction mixture was about 1.6 gms per litre which yields nearly $1.33 \cdot 10^{-2}$ moles per litre.

$$[BrO^-] = 2.0 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{[HBrO]}{[H^+]} \quad (\text{from 1})$$

$$[Br_2] = \frac{[H^+][HBrO]}{2.4 \cdot 10^{-7}} \quad (\text{from 2})$$

$$[Br^-_3] = \frac{[H^+][HBrO]}{10.1 \cdot 10^{-7}} \quad (\text{from 2 and 3})$$

Substituting these values in 4,

$$[HBrO] + 2.0 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{[HBrO]}{[H^+]} + \frac{[H^+][HBrO]}{2.4 \cdot 10^{-7}} + \frac{[H^+][HBrO]}{10.1 \cdot 10^{-7}} = C$$

$$HBrO = \frac{C}{1 + \frac{2.0 \cdot 10^{-9}}{[H^+]} + \frac{5[H^+]}{10.1 \cdot 10^{-7}}}$$

The value of $HBrO$ in the above expression will be a maximum when the value of the denominator

$$1 + \frac{2.0 \cdot 10^{-9}}{H^+} + \frac{5 \cdot H^+}{10.1 \cdot 10^{-7}} \text{ is minimum.}$$

It can be easily shown by differentiation that this will occur at $H^+ = 10^{-7.70}$. This means that the $HBrO$ content of the solution will be maximum at $pH = 7.70$.

In the above calculation, the concentration of bromide ions and the total amount of bromine employed are those at the beginning of each reaction. As the reaction proceeds, the total bromine content will be reduced and the amount of bromide ion concentration will increase by an equivalent amount. As the initial concentration of bromide ions is more than five times the concentration of total bromine taken, the effect on the pH (optimum) will be very small. For example, as the total bromine concentration initially is $2.5 \cdot 10^{-3}$ in every case, the bromide ion concentration, when half the initial amount of bromine has been reduced, would be $[1.33 \cdot 10^{-2} + 2.5 \cdot 10^{-3}] = 1.58 \cdot 10^{-2}$. Employing this value of Br^- ion concentration, the pH at which

$HBrO$ concentration is maximum (towards the middle of the reaction) comes out to be $10^{-7.75}$.

Further the initial concentration of $[HBrO]$, $[Br_2]$ and $[BrO^-]$ in the reaction mixture employed at different values of pH can be calculated easily from the above relationships and the values obtained are shown in the table 8 below.

Table 8. pH -influence on the constituents of the solution

Total bromine concentration in the reaction mixture = $2.5 \cdot 10^{-3}$ moles per litre. Bromide ion concentration taken in the reaction mixture = $1.33 \cdot 10^{-2}$

No.	pH	Concentration of $HBrO$	Concentration of BrO^-	Concentration of $Br_2 + Br_3^-$
1	1.0	4.8×10^{-9}	9.6×10^{-7}	2.0×10^{-3}
2	2.0	4.8×10^{-8}	9.6×10^{-15}	2.5×10^{-3}
3	3.0	4.8×10^{-7}	9.6×10^{-13}	2.5×10^{-3}
4	4.0	4.8×10^{-6}	9.6×10^{-11}	2.5×10^{-3}
5	5.0	4.8×10^{-5}	9.6×10^{-9}	2.45×10^{-3}
6	6.0	4.0×10^{-4}	8.0×10^{-7}	2.10×10^{-3}
7	7.0	1.62×10^{-3}	3.24×10^{-5}	8.5×10^{-4}
8	7.5	2.05×10^{-3}	1.30×10^{-4}	3.30×10^{-4}
9	7.6	2.06×10^{-3}	1.64×10^{-4}	2.70×10^{-4}
10	7.70	2.08×10^{-3}	2.08×10^{-4}	2.16×10^{-4}
11	7.75	2.07×10^{-3}	2.34×10^{-4}	1.92×10^{-4}
12	7.80	2.06×10^{-3}	2.88×10^{-4}	1.71×10^{-4}
13	8.0	1.99×10^{-3}	4.0×10^{-4}	1.04×10^{-4}
14	9.0	8.3×10^{-4}	1.66×10^{-3}	4.33×10^{-6}
15	10.0	1.2×10^{-4}	2.38×10^{-3}	6.2×10^{-8}
16	11.0	1.25×10^{-5}	2.5×10^{-3}	6.5×10^{-10}
17	12.0	1.25×10^{-6}	2.5×10^{-3}	6.5×10^{-12}
18	13.0	1.25×10^{-7}	2.5×10^{-3}	6.5×10^{-14}

For the sake of comparison, the theoretical values of $HBrO$ concentrations have been plotted against the pH of solutions on the same graph (Curve B, fig. 1) as the bimolecular constants. A perusal of the two curves clearly shows that the bimolecular rate constant is following closely the change of $HBrO$ concentration in the solution. This shows that the reactive species for the oxidation of glucose is the neutral hypobromous acid molecule and the reaction can, therefore, be represented as follows:



It is interesting to mention that O. G. INGLES and G. C. ISRAEL¹⁶ have arrived at similar conclusions in the case of the reaction between glucose and alkaline iodine.

The authors' thanks are due to Dr. A. C. CHATTERJI, D. Sc., Head of the Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow for the grant of laboratory facilities.

Chemical Laboratories, Lucknow University, Lucknow (India)

¹⁶ O. G. INGLES and G. C. ISRAEL, J. chem. Soc. [London] 810 (1948).

Mechanism of Oxidation Reactions of Bromine

II: Kinetics of the Reaction between Bromine and Ammonia

By

K. C. GROVER and R. C. MEHROTRA

(Received 21. 10. 57)

The kinetics of the reaction between ammonia and bromine has been studied. The reaction has been shown to be of the second order in the pH range 2–6.

The bimolecular rate constant increases with the increase of pH , and the reaction becomes very fast when pH of the solution attains a value of nearly 6.

With further increase in the pH of the solution, the reaction appears to be gradually getting faster. The reaction rate does not show a maximum in the pH range 8 showing that the hypobromide ions (and not the undissociated $HBrO$ molecules) are the active oxidants in this reaction.

In a previous communication¹, it has been shown that the reaction between glucose and bromine is of the second order and the rate constant assumes a maximum value at $pH = 7.8$. It has further been shown that in a solution of bromine, the $[HBrO]$ content assumes a maximum value at the same pH range, but the $[BrO^-]$ content goes on increasing with the pH of the medium. Based on the above, it has been shown that the unionised $[HBrO]$ molecule is the active oxidant for the oxidation of glucose.

The reaction between hypobromous acid and ammonia has also been employed analytically^{2,3,4} in the alkaline range and it has been shown qualitatively that the reaction is much slower in acidic solutions. In view of the results obtained on the kinetics of the glucose-hypobromous acid reaction, it was considered of interest to carry out a similar investigation on the ammonia-hypobromous acid reaction also. The reaction between ammonia and hypobromous acid has been shown to

¹ K. C. GROVER and R. C. MEHROTRA, Z. physik. Chem. (communicated).

² J. WAGNER, Analyt. Chem. 13 (1874) 383 and 15 (1876) 250.

³ I. M. KOLTHOFF and A. LAUR, Z. analyt. Chem. 73 (1928) 177.

⁴ K. C. GROVER and R. C. MEHROTRA, Z. analyt. Chem. (in press).

be essentially of the second order although in a few cases the bimolecular constants are not found to be in very good agreement particularly in the beginning of the reaction. However, the main aim of the study was to investigate the effect of pH on the rate of reaction. It was initially established that the various substances used in the preparation of the buffer solutions did not have a noticeable catalytic effect on the reaction under study. The procedure followed was essentially the same as described already and the results obtained have been tabulated below in table 1.

Table 1

No.	Mean pH	k_2	k min ⁻¹ mole ⁻¹ litre
1	2.18	0.00000894	0.0894
2	2.38	0.0000234	0.234
3	2.67	0.0001217	1.217
4	4.62	0.0353	353
5	5.17	0.0394	394
6	5.37	0.0417	417
7	5.59	0.0492	492
8	5.87	Very fast	Very fast
9	7.51	"	"
10	7.99	"	"
11	9.12	"	"
12	10.52	"	"
13	13.4	"	"

A perusal of the data in table 1 clearly shows that the rate-constant goes on increasing with the rise of pH and the reaction becomes very fast at pH range 6—7. However, unlike the glucose-hypobromite reaction, the corresponding ammonia-hypobromite reaction does not attain any maximum value at pH about 8, but the rate appears to go on increasing with pH of the solution indicating that the hypobromite ions (BrO^-) are probably the chief oxidising agents.

Experimental

Materials: All chemicals employed were B. D. H. analar reagents and were used without any further purification.

Procedure: The procedure followed and the notations in the tables 2—5 were essentially the same as in Part I of this series. For sake of brevity, data are presented for 4 values of pH only. Round about pH

range 4.5–5.5, the second order constants were not very good (as typified in table 3) particularly in the beginning of the reaction; in such cases only the fairly constant values towards the latter part of the reaction have been taken into consideration for calculating the average value of the rate constant.

Table 2. *Effect of pH on Reaction Rate at 25°C ± 0.1*

Initial $pH = 2.39$; Final $pH = 2.38$; Mean $pH = 2.38$; $a = 12.0$, $b = 12.0$

No.	Time minutes	x ml.	k_2	k , min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹
1	6	—	—	—
2	15	—	—	—
3	30	0.1	0.0000233	0.233
4	45	0.15	0.0000234	0.234
5	60	0.20	0.0000235	0.235
			Average:	0.234

Table 3

Initial $pH = 4.88$; Final $pH = 4.36$; Mean $pH = 4.62$; $a = 12.4$, $b = 12.4$

No.	Time minutes	x ml.	k_2	k , min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹
1	3	8.05	0.0497	497
2	6	9.5	0.0440	440
3	9	10.2	0.0415	415
4	15	10.75	0.0368	368
5	21	11.2	0.0358	358
6	27	11.4	0.0340	340
7	33	11.6	0.0354	354
8	39	11.7	0.0345	345
			Average:	353

Table 4

Initial $pH = 5.96$; Final $pH = 5.22$; Mean $pH = 5.59$; $a = 12.1$, $b = 12.1$

No.	Time minutes	x ml.	k_2	k , min ⁻¹ mole ⁻¹ litre ¹
1	3	8.1	0.0557	557
2	6	9.5	0.0503	503
3	9	10.1	0.0464	464
4	12	10.6	0.0486	486
5	15	10.9	0.0500	500
6	18	11.1	0.0509	509
			Average:	492

Table 5

Initial $pH = 6.08$; Final $pH = 5.67$; Mean $pH = 5.87$; $a = 12.4$, $b = 12.4$

No.	Time minutes	x ml.	k_2	k , min^{-1} $\text{mole}^{-1} \text{ litre}^1$
1	3	12.4	—	—
2	6	12.4	—	—

The reaction was attempted at pH 7.51, 7.99, 9.12, 10.52 and 13.4 and in every case it was completed in less than 3 minutes. In fact, the time required for the completion of the reaction appeared to be less as the alkalinity of the medium increased.

Results and Discussion

The reaction between ammonia and bromine solutions has been found to be fastest in the pH range 5.87 — 13.4, the reaction rate becoming faster with the increasing alkalinity of the solution.

The authors' thanks are due to Dr. A. C. CHATTERJI, D. Sc., Head of the Department of Chemistry, Lucknow University, Lucknow, for the grant of laboratory facilities. One of us (K. C. G.) is grateful to the authorities of St. Andrew's College, Gorakhpur for the grant of study leave.

Chemical Laboratories, Lucknow University, Lucknow (India)

Verteilung kleinster Fremdsbstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung

Von

N. RIEHL

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 28. 11. 57)

Schon vor längerer Zeit konnten — unter Verwendung natürlich-radioaktiver Elemente — die Gesetze aufgeklärt werden, die für die Verteilung einer Mikrokomponente zwischen Lösung und auskristallisierter Makrokomponente gelten, falls Mikro- und Makrokomponente Mischkristalle bilden^{1,2}.

Bei diesen älteren Untersuchungen, bei denen meist ein *Radium*-salz als Mikrokomponente und ein *Barium*salz als Makrokomponente diente, ergab sich folgendes:

1. Gibt man den ausgeschiedenen Kristallen Gelegenheit, nachträglich mehrfach umzukristallisieren, so tritt — wie nicht anders zu erwarten — ein wahres Gleichgewicht zwischen Kristallen und Endlösung ein, die Mikrokomponente ist homogen im Kristall verteilt, und das Verhältnis Ra/Ba im Kristall ist proportional dem Verhältnis Ra/Ba in der Endlösung. (Die Proportionalitätskonstante λ kann — je nach Art des Salzes — größer oder kleiner als Eins sein; im ersteren Fall reichert sich das Ra im Kristall an, im letzteren reichert es sich im Kristall ab^{3,4}.)

2. Entsteht der Kristall durch genügend langsame Kristallisation aus gesättigter Lösung (z. B. infolge Eindunstung derselben), so ist das Verhältnis Ra/Ba in jeder auskristallisierenden Elementarschicht proportional dem jeweiligen Verhältnis Ra/Ba in der Lösung. (Die

¹ O. HAHN, „Angewandte Radiochemie“ 1936.

² N. RIEHL, Z. physik. Chem. **3** (1936) 224.

³ V. CHLOPIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64** (1921) 2653.

⁴ N. RIEHL und H. KÄDING, Z. physik. Chem. Abt. A **149** (1930) 180.

Proportionalitätskonstante λ hat hierbei denselben Wert wie in Fall 1.) Hier befindet sich nicht der ganze Kristall, sondern nur die jeweilige Oberflächenschicht im Gleichgewicht mit der darüberstehenden Lösung. — Es seien die Mengen von Ra und Ba in der Lösung nach Beendigung der Kristallisation gleich a und b , die Mengen zur Zeit der Auskristallisation der ins Auge gefaßten Elementarschicht gleich x und y . Dann gilt für das Verhältnis Ra/Ba ($= \frac{dx}{dy}$) in dieser Elementarschicht:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \cdot \frac{x}{y} \quad (3)$$

Integriert man diese Gleichung von den Anfangsmengen x und y bis zu den Endmengen a und b , so erhält man

$$\ln \frac{x}{a} = \lambda \ln \frac{y}{b} \quad (4)$$

Das ist das Gesetz für die Verteilung des Ra (und auch jeder anderen Mikrokomponente) zwischen fertigem Kristall und der Endlösung für den Fall einer langsamen Kristallisation, die über lauter Gleichgewichte zwischen Kristalloberfläche und jeweiliger Lösung führt. Dieses Gesetz hat sich experimentell immer dann voll bestätigt, wenn (durch genügend langsame Eindunstung oder durch allmähliches langsames Zusetzen eines Fällungsmittels) ein Auftreten größerer Übersättigung vermieden wurde^{4,5}. Der so gewachsene Kristall ist inhomogen in bezug auf die Mikrokomponente; bei Anreicherung enthalten die mittleren Partien des Kristalls mehr Mikrokomponente als die äußeren (bei Abreicherung ist es umgekehrt).

3. Recht überraschend und nicht so leicht deutbar waren die Ergebnisse, die wir erhielten, wenn wir den Kristall aus stark übersättigter Lösung wachsen ließen, wobei der Kristall bis zur völligen Aufhebung der Übersättigung wuchs^{6*}. Merkwürdigerweise ergeben sich unter

⁵ H. A. DOERNER und M. HOSKINS, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 662.

⁶ H. KÄDING, R. MUMBRAUER und N. RIEHL, Z. physik. Chem. Abt. A **161** (1932) 362.

* Wir betrachten hier nur den Fall, daß die Kristallisation an relativ wenigen Keimen erfolgt, so daß nur wenige, aber große Kristalle wachsen. Wenn man (z. B. durch heftiges Rühren) sehr viel Keime entstehen läßt, so daß die volle Auskristallisation äußerst schnell erfolgt und ein feinkristalliner Niederschlag entsteht, erhält man andere Verhältnisse als die im folgenden geschilderten. Wegen ihrer Deutung sei auf eine frühere Arbeit des Verfassers verwiesen².

diesen Bedingungen Kristalle, die völlig homogen in bezug auf die Mikrokomponente sind und sich in völligem Gleichgewicht mit der *Endlösung* befinden, obschon während des Wachstums der Kristalle das Verhältnis Mikrokomponente/Makrokomponente in der Lösung ein ganz anderes war als in der *Endlösung*. (Nachträgliche Umkristallisation kann hier nicht als Erklärung herangezogen werden, da sie nachweislich *nicht* stattgefunden hatte.)

Führen wir dieselbe Bezeichnungsweise wie im Fall 2 ein, so gilt hier das einfache Verteilungsgesetz

$$\frac{x-a}{y-b} = \lambda \cdot \frac{a}{b} . \quad (5)$$

Das Verhältnis Mikrokomponente/Makrokomponente ist überall im Kristall proportional dem Verhältnis dieser Komponenten in der *Endlösung*. Die Konstante λ hat denselben Wert wie in den Fällen 1 und 2. Es ergibt sich also die physikalisch merkwürdige Situation, als ob die Konzentration der Mikrokomponente im Kristall zu Beginn der Kristallisation sich nicht nach dem zur gleichen Zeit in der Lösung bestehenden Verhältnis der Komponenten richtet, sondern nach dem Verhältnis, das zur Zeit noch gar nicht besteht und sich erst später einstellt!

Eine Deutung dieses merkwürdigen Tatbestandes und eine Ableitung der Gl. (5) für die im Fall 3 geltenden Versuchsbedingungen hat der Verfasser schon früher gegeben². Diese Ableitung sei hier kurz rekapituliert, und zwar für Ra als Mikrokomponente und Ba als Makrokomponente.

Zunächst setzen sich Ra und Ba in irgendeinem, uns noch nicht bekannten Verhältnis an der Kristalloberfläche ab. Hat sich eine Anzahl von Ba - oder $Ba + Ra$ -Atomen einmal auf dem Kristall abgeschieden, so stellt sich für diese im Laufe einer gewissen Zeit infolge kinetischen Austauschs mit der Lösung ein dem Gleichgewicht entsprechendes Verhältnis Ba/Ra ein. Es mögen in der Zeiteinheit n Atome sich vorübergehend oder endgültig auf dem Kristall abscheiden. Würde die Lösung nur gesättigt und nicht übersättigt sein, so würde in der gleichen Zeit ebenfalls n Atome wieder in Lösung gehen. Bei übersättigter Lösung aber ist die Zahl der Atome, die wieder in Lösung gehen, kleiner als die Zahl der sich abscheidenden Atome. Sie sei $n_1 (< n)$. Es werden also n Stellen der Kristalloberfläche im Laufe einer bestimmten Zeit von Atomen nacheinander besetzt; in der gleichen

Zeit werden n_1 Stellen wieder freigegeben und $n - n_1$ Stellen nicht mehr freigegeben. (Würden nicht manche der Atome endgültig auf der Oberfläche sitzen bleiben, so würde der Kristall nicht wachsen.)

Von den insgesamt an der Oberfläche des Kristalls einmalig besetzten Stellen wird also der Bruchteil n_1/n nacheinander freigegeben und der Bruchteil $(n - n_1)/n$ nicht wieder freigegeben, d. h. ein für allemal besetzt bleiben. In dem Bruchteil n_1/n kann kinetischer Austausch stattfinden, in diesem Bruchteil kann sich das *Ra* anreichern (oder abreichern). In dem Bruchteil $(n - n_1)/n$ der Kristalloberfläche findet aber kein Austausch statt, denn die Atome, die sich hier abgesetzt haben, gehen nicht wieder in Lösung. Wir sind also berechtigt, den wachsenden Kristall so zu betrachten, als bestehe er aus zwei Teilen (die natürlich räumlich durcheinandergemischt sind). Der eine Teil beteiligt sich am kinetischen Austausch, der andere nicht. Die beiden Teile verhalten sich zueinander wie n_1/n zu $(n - n_1)/n$.

Wie groß sind nun die beiden Quotienten n_1/n und $(n - n_1)/n$? n_1 ist proportional der Konzentration der übersättigten Lösung und $n - n_1$ proportional der Übersättigung. Nehmen wir an, daß die übersättigte Lösung die *Ba*-Menge y enthält. Die gesättigte (also auch dem Endzustand entsprechende) Lösung enthalte die *Ba*-Menge b . Dann wird der Bruchteil b/y der an der Oberfläche liegenden Atome sich am Austausch beteiligen, der Bruchteil $(y - b)/y$ wird sich an dem Austausch nicht beteiligen.

Wir fragen uns nun, wie groß das Abscheidungsverhältnis $\frac{dy}{dx}$ bei der Abscheidung einer bestimmten kleinen Menge von Atomen (etwa bei der Abscheidung einer einzigen Molekülschicht) ist. Wir denken uns zu diesem Zweck die Oberfläche in zwei Teile zerlegt. In dem Teil b/y findet Anreicherung statt. In diesem Teil ist das Verhältnis *Ba* : *Ra* = $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{y}{x}$ genau so, wie es in der Differentialgleichung (3) der Fall war. In dem andern Teil $(y - b)/y$ findet keine Anreicherung durch kinetischen Austausch statt. In diesem Teil besteht also das ursprüngliche Verhältnis *Ba* : *Ra*, d. h. das Verhältnis, in dem sich die beiden Stoffe zu allererst abscheiden, bevor noch durch den kinetischen Austausch eine Verschiebung eintritt. Wie groß dieses Verhältnis ist, wissen wir nicht. Wir nehmen aber versuchsweise an, daß in diesem Teil weder Anreicherung noch Abreichung stattfindet, daß sich also die *Ra*- und *Ba*-Atome zuerst in demselben Verhältnis abscheiden, in dem sie in der Lösung vertreten waren. Es zeigt sich nämlich, daß man nur unter

dieser letzteren Annahme zu dem Verteilungsgesetz gelangt, das experimentell gefunden wurde. Wir sagen also, daß in dem Bruchteil $(y - b)/y$ der Oberfläche die Konzentration $Ba : Ra = y/x$ ist. Somit ist die Konzentration dy/dx ($Ba : Ra$) in der gesamten oberflächenschicht nach der Mischungsregel gleich

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{y}{x} \cdot \frac{b}{y} + \frac{y}{x} \cdot \frac{y-b}{y} \quad (6)$$

oder

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\lambda} \frac{b}{x} + \frac{y-b}{x} \quad (6a)$$

Wir integrieren diese Gleichung in den Grenzen y bis b und x bis a . Hierbei ist y und x die Menge des Ba bzw. Ra in der Ausgangslösung (übersättigte Lösung); b und a ist die Ba - bzw. Ra -Menge nach beendeter Kristallisation, d. h. in der gesättigten Lösung. Wir erhalten

$$\ln \frac{x}{a} = \ln \frac{b + \lambda(y-b)}{b}$$

oder

$$\frac{x-a}{y-b} = \lambda \cdot \frac{a}{b} \quad (7)$$

Gl. (7) ist identisch mit Gl. (5) und stellt das Verteilungsgesetz dar, das experimentell bei der Kristallisation aus übersättigter Lösung gefunden wurde.

Was bedeutet nun die von uns eingeführte und verifizierte Annahme, daß Ra und Ba sich primär auf dem Kristall in demselben Verhältnis absetzen, in dem sie in der Lösung vorhanden sind? Einen Hinweis zu dieser Frage geben unsere späteren, gemeinsam mit G. WIRTHS durchgeführten Versuche über den Diffusionskoeffizienten von Ra - und Ba -Ionen⁷. Diese Versuche ergeben eine völlige *Gleichheit der Diffusionskoeffizienten von Ra - und Ba -Ionen* in wäßriger Lösung! Dieser Umstand dürfte die einfachste Erklärung dafür liefern, daß Ra und Ba sich primär ohne jegliche Entmischung auf die Kristalloberfläche begeben*.

Angesichts der Gleichheit der Diffusionskoeffizienten stellt also das System $Ra-Ba$ einen besonders einfachen Fall dar. Es dürfte jedoch

* Offen mag die Frage sein, ob es sich hierbei allein um eine gleichschnelle Diffusion durch die ruhende, am Kristall adhärierende Wasserschicht handelt oder auch um eine gleichschnelle Diffusion auf der Kristalloberfläche zu den auf ihr befindlichen Kristallisationskeimen im Volmer-Stranskischen Sinne.

noch viele andere Systeme geben, bei welchen dieser einfache Fall vorliegt, denn in der erwähnten Untersuchung über Diffusionskoeffizienten von Ionen in Wasser⁷ fanden wir, daß z. B. alle 3wertigen Ionen der Seltenen Erd-Elemente gar keine Unterschiede hinsichtlich ihrer Diffusionskoeffizienten aufweisen. Auch bei Yttrium-Dysprosium und bei Yttrium-Cer ergaben sich (trotz enormen Unterschieds im Atomgewicht) fast gleiche Werte für den Diffusionskoeffizienten. Auch die Ionen Cl^- , Br^- und I^- zeigen keinen merklichen Unterschied im Diffusionskoeffizienten, ebenso auch die Ionen Mg^{2+} , Ca^{2+} und Ba^{2+} . Bei Ionen gleicher Ladung tritt also sehr oft fast völlige Gleichheit der Diffusionskoeffizienten in wäßriger Lösung auf*. So können wir also erwarten, daß unsere Ableitung des einfachen Verteilungsgesetzes (5), welche bei Kristallisation aus übersättigter Lösung für Ra und Ba als Mikro- und Makrokomponente gilt, auch für viele andere Stoffpaare anwendbar sein wird.

Heutzutage, wo man dank der radioaktiven Tracer-Technik fast jedes Element als Mikrokomponente untersuchen kann, wird es lohnend sein, die an Ra und Ba gewonnenen Erkenntnisse auf andere Stoff-Systeme anzuwenden. Es sind hierbei neue nützliche Ergebnisse auf verschiedenen Gebieten zu erwarten, so in der Geochemie (Salzlagerstätten und dgl.), in der analytischen Chemie („Mitfallprozesse“), in der chemischen Technologie (fraktionierte Kristallisation und dgl.), beim Züchten von dotierten Einkristallen (Halbleiter usw.) und nicht zuletzt für die Klärung von Problemen des Kristallwachstums und der Phasenbildung überhaupt.

Es ist daher wünschenswert, unsere Ableitung des Verteilungsgesetzes für Kristallisation aus übersättigter Lösung so zu modifizieren und zu verallgemeinern, daß das Gesetz auch für diejenigen Fälle Gültigkeit erhält, wo Mikro- und Makrokomponente sich *nicht* ohne jegliche Entmischung auf die Kristalloberfläche begeben, sondern schon die Wahrscheinlichkeit der *erstmaligen* Anlagerung der Atome an den Kristall für die beiden Komponenten *verschieden* ist (etwa infolge verschiedener Diffusionskoeffizienten).

⁷ N. RIEHL und G. WIRTHS, Z. physik. Chem. **194** (1944) 97–128.

* Es sei daran erinnert, daß schon vor längerer Zeit v. HEVESY [Phys. Z. **14** (1913) 49] die Regel aufstellte, daß der Diffusionskoeffizient von anorganischen Ionen maßgeblich durch die Größe der Ionenladung bedingt ist, indem Ionen gleicher Ladung, aber verschiedener Masse ganz ähnliche Diffusionskoeffizienten haben.

Wir wollen also die Annahme fallen lassen, daß der Koeffizient vor dem Glied $\frac{y}{x} \cdot \frac{y-b}{y}$ in der Gl. (6) gleich Eins sei. Wir führen statt dessen einen Koeffizienten $\frac{1}{k}$ ein, der im allgemeinen von Eins verschieden sein soll, und erhalten die Differentialgleichung:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{y}{x} \cdot \frac{d}{dy} + \frac{1}{k} \cdot \frac{y}{x} \cdot \frac{y-b}{y}$$

oder

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{b}{x} + \frac{1}{k} \cdot \frac{y-b}{x}, \quad (8)$$

wo y = Menge der Makrokomponente in Lösung,

x = Menge der Mikrokomponente in Lösung,

b = Menge der Makrokomponente in Endlösung,

a = Menge der Mikrokomponente in Endlösung.

k ist der Faktor, um den sich das Verhältnis Mikro- zu Makrokomponente bei der erstmaligen Anlagerung an den Kristall gegenüber dem in der Lösung bestehenden Verhältnis verschiebt. Wir lassen einstweilen die Frage offen, ob es sich bei k einfach um das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten handelt oder noch andere Umstände den Wert von k mitbestimmen.

Durch Integrieren von Gl. (8) von den Anfangsmengen x und y (in Lösung) bis zu den Endmengen a und b (in Lösung) erhalten wir als Verteilungsgesetz:

$$\ln \frac{x}{a} = k \ln \left(1 + \frac{\lambda}{k} \cdot \frac{y-b}{b} \right) \quad (9)$$

oder

$$\frac{x}{a} = \left(1 + \frac{\lambda}{k} \cdot \frac{y-b}{b} \right)^k. \quad (9a)$$

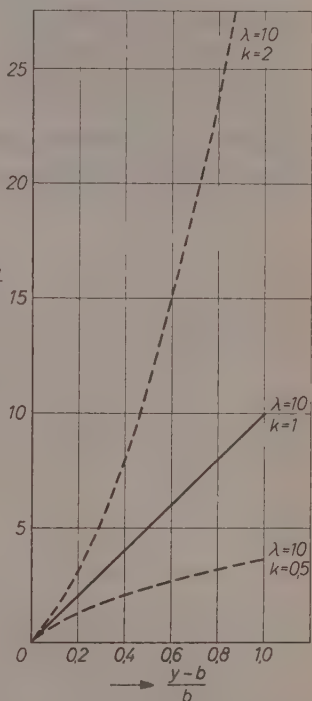


Abb. 1

Auskristallisierter Bruchteil der Mikrokomponente $\frac{x-a}{a}$ in Abhängigkeit vom auskristallisierten Bruchteil der Makrokomponente $\frac{y-b}{b}$ nach Gl. (9) bzw. (9a) bei $\lambda = 10$ und $k = 0,5, 1$ oder 2 . Bei $k = 1$ besteht Proportionalität zwischen den auskristallisierten Bruchteilen der Mikro- und der Makrokomponente

Von diesem Verteilungsgesetz muß man erwarten, daß es für alle Fälle der Kristallisation aus übersättigter Lösung gilt, sofern Mikro- und Makrokomponente Mischkristalle miteinander bilden können.

Bei $k = 1$ geht Gl. (9) in das schon früher abgeleitete und bestätigte einfache Verteilungsgesetz (5) über.

Für den Fall $k \neq 1$ sind einige Zahlenbeispiele in Tab. 1 und 2 sowie in der Kurventafel angegeben. $\frac{x-a}{a}$ ist dort der auskristallisierte Bruchteil der Mikrokomponente, $\frac{y-b}{b}$ ist der auskristallisierte Bruchteil der Makrokomponente.

Tabelle 1

$\frac{y-b}{b}$	$\frac{x-a}{a}$ bei $k = 0,5$ und bei						
	$\lambda = 0,1$	$\lambda = 0,2$	$\lambda = 0,5$	$\lambda = 1$	$\lambda = 2$	$\lambda = 5$	$\lambda = 10$
1	0,1	0,18	0,42	0,74	1,24	2,32	3,6
0,8	0,08	0,15	0,34	0,62	1,05	2	3,13
0,6	0,06	0,12	0,27	0,49	0,84	1,65	2,6
0,4	0,04	0,08	0,18	0,34	0,62	1,24	2
0,2	0,02	0,04	0,1	0,18	0,34	0,74	1,24
0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 2

$\frac{y-b}{b}$	$\frac{x-a}{a}$ bei $k = 2$ und bei						
	$\lambda = 0,1$	$\lambda = 0,2$	$\lambda = 0,5$	$\lambda = 1$	$\lambda = 2$	$\lambda = 5$	$\lambda = 10$
1	0,1	0,21	0,56	1,25	3	11,2	35
0,8	0,08	0,17	0,44	0,96	2,25	8	24
0,6	0,06	0,12	0,32	0,69	1,56	5,25	15
0,4	0,04	0,08	0,21	0,44	0,96	3	8
0,2	0,02	0,04	0,1	0,21	0,44	1,25	3
0	0	0	0	0	0	0	0

Wie man aus den Tabellen und Kurven sieht, macht die Abweichung von k vom Wert Eins um so mehr aus, je höher die anfängliche Übersättigung, d. h. je höher der auskristallisierte Bruchteil $\frac{y-b}{b}$ der Makrokomponente. Dies ist leicht zu verstehen, denn je höher die Übersättigung, um so mehr Atome scheiden sich einmalig am Kristall ab, ohne wieder in Lösung zu gehen und ohne am kinetischen Austausch teilzunehmen. Daher wirkt sich hier der Faktor k , der die Entmischung

der beiden Komponenten bei der erst- und einmaligen Anlagerung an den Kristall bestimmt, am stärksten aus.

Es wird interessant sein, nunmehr experimentell an verschiedenen Stoffsystemen die Gültigkeit des Verteilungsgesetzes nach Gl. (9) zu prüfen und speziell auch die Frage zu untersuchen, ob der Faktor k gleich dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der beiden Komponenten ist. Von besonderem Interesse wird die Übertragung unserer Ergebnisse auf den Fall von „anormalen Mischkristallen“ sein (z. B. auf das System $KMnO_4-BaSO_4$), wo die Ionen der beiden Komponenten verschieden große Ladung haben (K^+ gegen Ba^{2+} und MnO_4^- gegen SO_4^{2-}), so daß die Diffusionskoeffizienten wesentlich verschieden sind.

Labor für techn. Physik der Techn. Hochschule, München

Anodic Chronopotentiometry of the Cyanide

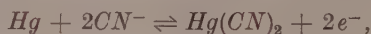
By

NOBUYUKI TANAKA and TEISUKE MURAYAMA

With 2 figures

(Received 10. 12. 57)

In the previous paper¹, the authors reported the polarographic behavior of the cyanide at the dropping mercury electrode. The conclusion was that the anodic waves of the cyanide obtained at *pH* 6.8 and 7.8 result from the electrochemical reaction,



which proceeds rapidly enough to give reversible polarographic waves.

In order to confirm this conclusion, the chronopotentiometric study of the cyanide has been carried out, which has been presented briefly in this communication.

Experimental

Two types of electrolytic cell were used in this study. Cell I, which was used in the measurement of the transition time, is shown in Fig. 1. The mercury pool electrode *A* was used as the polarizable anode and a platinum wire electrode *E* served as the cathode. Through the salt bridge *D*, the potential of the mercury pool electrode was measured against a saturated calomel electrode. The concentration of the cyanide in the solution was determined polarographically using the dropping mercury electrode *F* after each chronopotentiometric measurement, because a considerable quantity of the cyanide might have been lost during the bubbling of nitrogen gas to free the solution from the dissolved oxygen. Cell II which is similar to the cell designed by REILLEY, EVERETT and JOHNES² was also used, of which the

¹ N. TANAKA and T. MURAYAMA, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 365.

² C. N. REILLEY, G. W. EVERETT and R. H. JOHNES, Analyt. Chem. **27** (1955) 483.

silver-silver chloride electrode was replaced by the saturated calomel electrode. All measurements were carried out at 25°C.

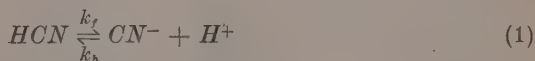
Electrolysis current was supplied from five 45-volt dry cells connected in series and resistors of 0.1 to 100 megohms. The chronopotentiograms were recorded with the aid of a recording potentiometer (Yanagimoto PB-4 pen-recording polarograph) of a chart speed of 10 cm./min. A Yanagimoto *pH*-meter (Model 40A type) was connected, which was served as a high input resistance preamplifier.

Phosphate buffer of *pH* 6.82 and phosphate-borate buffer of *pH* 7.76 were used as the supporting electrolyte. Chemicals used were of guaranteed reagent grade.

Results and Discussions

Fig. 2 shows a typical example of the anodic chronopotentiogram of the cyanide. The transition time τ was measured in buffers of *pH* 6.82 and 7.76 at varied current densities. The values of τ obtained at *pH* 6.82 as well as those of $i_0 \tau^{1/2}/C$ calculated are given in Table 1, where the concentration of the cyanide and the current density are denoted by C and i_0 , respectively. Table 1 indicates that the product $i_0 \tau^{1/2}/C$ is constant within the accuracy of $\pm 2\%$.

Under the experimental conditions the cyanide is almost completely hydrolyzed to form *HCN*. Therefore, the electrode reaction proceeds through following two steps.



When the solution is buffered, the backward reaction of reaction(1) may be reduced to the first-order reaction, and the relation given by

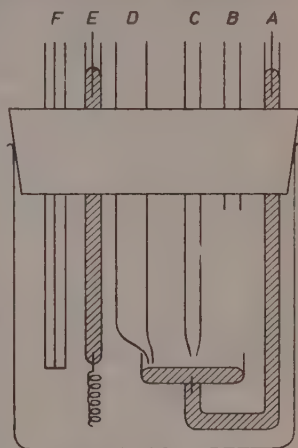


Fig. 1

Electrolytic cell for chronopotentiometry. Cell I. A, mercury pool electrode; B, N_2 gas outlet; C, N_2 gas inlet; D, salt bridge; E, Pt-wire electrode; F, dropping mercury electrode

DELAHAY and BERZINS³ is applicable with some modifications. Thus, we obtain,

$$\frac{i_o \tau^{1/2}}{C} = \frac{\pi F D^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2} i_o a_{H^+} f_{CN^-}}{2 C K_{HCN} \left(k_f + \frac{k_f a_{H^+} f_{CN^-}}{K_{HCN}} \right)^{1/2}} \operatorname{erf} \left[\left(k_f + \frac{k_f a_{H^+} f_{CN^-}}{K_{HCN}} \right)^{1/2} \tau^{1/2} \right] \quad (3)$$

where C and D are the concentration and the diffusion coefficient of the cyanide, respectively, and a_{H^+} is the activity of the hydrogen ion, f_{CN^-} , the activity coefficient of the cyanide, K_{HCN} , the thermodynamic

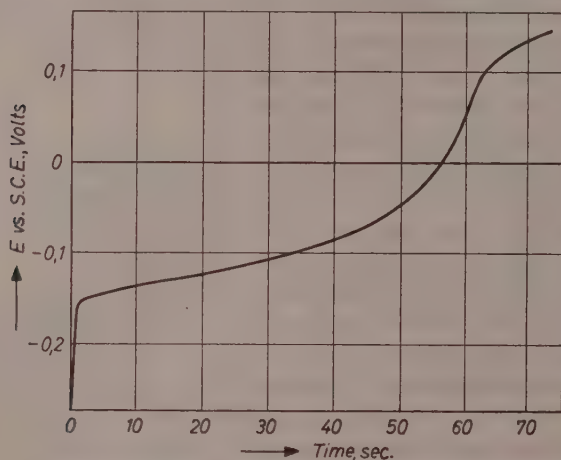


Fig. 2. Chronopotentiogram of the cyanide in phosphate buffer of pH 6.82. Concentration of the cyanide, 0.87 mM; current density, $47.8 \cdot 10^{-6}$ amp./cm.²

Table 1. Transition Time of the Cyanide in Phosphate Buffer of pH 6.82

$C \cdot 10^3$ M	$i_o \cdot 10^6$ amp./cm. ²	τ , sec.	$\frac{i_o \tau^{1/2} *}{C}$
0.87 ₃	47.8	59.8	424
0.84 ₃	55.7	41.4	426
0.83 ₇	76.0	21.1	416
1.36 ₄	76.0	56.4	418
1.25 ₂	97.5	27.8	410
1.30 ₄	113.1	22.3	410
2.04 ₃	113.1	59.8	428
1.99 ₇	168.5	25.1	423

* C in moles/ml.

³ P. DELAHAY and T. BERZINS, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 2486.

dissociation constant of the hydrocyanic acid and k_f , the forward rate constant of reaction (1). When the argument of the error function in eq. (3) is larger than 2, the error function is virtually equal to unity. Under the experimental condition, $1 + (a_{H^+} f_{CN^-} / K_{HCN})$ is approximately equal to $a_{H^+} f_{CN^-} / K_{HCN}$. Eq. (3) becomes

$$\frac{i_0 \tau^{1/2}}{C} = \frac{\pi^{1/2} F D^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2} i_0 a_{H^+}^{1/2} f_{CN^-}^{-1/2}}{2 K_{HCN}^{1/2} k_f^{1/2} C} \quad (4)$$

It has been mentioned above that the present experimental results on $i_0 \tau^{1/2} / C$ are constant within the accuracy of $\pm 2\%$. However, these results also suggested that the $i_0 \tau^{1/2} / C$ may not be completely independent of the current density but changes with the change in current density within the limit of 2% . This consideration made us possible to assume that the second term of the right-hand side of eq. (4) is smaller than 2% of the first term. Then, is obtained,

$$k_f > \frac{i_0^2 a_{H^+} f_{CN^-}}{4 \cdot 10^{-4} F^2 D K_{HCN} C^2} \quad (5)$$

Introducing $1.5 \cdot 10^{-4}$ amp./cm.² into i_0 , $1.5 \cdot 10^{-10}$ mole/cm.³ into a_{H^+} ($pH = 6.82$), 0.7 into f_{CN^-} (ionic strength 0.2), $2.08 \cdot 10^{-5}$ cm.²/sec. into D , $4 \cdot 10^{-13}$ into K (the concentration in moles/ml.) and $2 \cdot 10^{-6}$ moles/ml. into C , k_f is given as,

$$k_f > 4 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}.$$

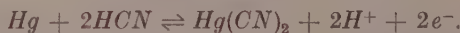
This relation can be applied to the evaluation of the kinetic effect on the polarographic current-voltage curves of the cyanide. In reaction (1), the rate of forward reaction is independent of pH of the solution, whereas the rate of the backward reaction increases with the decrease of pH . Hence, the total rate of the conversion of HCN molecules to the cyanide ions decreases with decreasing pH . According to the DELAHAY's statement⁴, the polarographic current may be virtually diffusion controlled when the value of $(k_f K_{HCN} / a_{H^+} f_{CN^-})^{1/2}$ is larger than $5 \text{ sec.}^{-1/2}$, and when it becomes smaller than $5 \text{ sec.}^{-1/2}$, there is a mixed control by the diffusion and the kinetic processes. In the latter case, the limiting current becomes to decrease. Introducing numerical values and using the derived inequality for k_f , it is concluded that the polarographic current is diffusion-controlled in the buffer of pH larger than 6. This is in agreement with the results obtained in our previous work¹, in which the control of the current by the rate of the diffusion was

⁴ P. DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, p. 91, Interscience Publishers, New York 1954.

confirmed. The same consideration also shows that the kinetic effect may be observed in the polarographic measurement in buffers of pH lower than 6. The cyanide was observed to produce a two-step wave in the buffer of pH 4.66, as shown in Fig. 4 of the previous report¹. The diffusion current constant for the total wave height was in accordance with that obtained at pH 6.82 and 7.76, whereas that for the component steps was not. Referring to the above-mentioned DELAHAY's statement, this phenomenon can be explained as the kinetic effect of reaction (1). The first step, more negative one, corresponds to the reaction



and its current is controlled both by the rate of reaction(1) and by the rate of diffusion. At the second step observed at more positive potentials, $HgCN$ molecules participate in the electrochemical reaction without dissociation. The reaction may be expressed as,



When no kinetic effect is concerned in chronopotentiometry, eq. (4) may be written as

$$\frac{i_o \tau^{1/2}}{C} = \frac{\pi^{1/2} F D^{1/2}}{2}. \quad (6)$$

With the diffusion coefficient determined from the polarographic measurement, the right-hand side of eq. (6) was calculated to be 390 coulomb cm. mole⁻¹ sec.^{-1/2}, which was in fair agreement with the observed values shown in Table 1.

The logarithmic plot was made from the chronopotentiogram of the cyanide obtained at pH 7.76. The plot of $\log t^{1/2}/(\tau^{1/2} - t^{1/2})^2$ versus E gave a straight line with a reciprocal slope of 34 millivolts, in satisfactory agreement with the value expected from the electrode processes. This also agreed well with the reciprocal slopes of the logarithmic plots of the polarographic current-voltage curves given in the previous paper¹.

Acknowledgement

The authors thank the Ministry of Education for the financial support to this research.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University,
Sendai, Japan

Kurze Mitteilung

Untersuchung der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 2. 58)

Zur Untersuchung schnell verlaufender Gasreaktionen ist es notwendig, in einem Gemisch die für den Beginn der Reaktion erforderlichen Bedingungen (Druck, Temperatur) in sehr kurzen Zeiten einzustellen. Für Reaktionen, deren Anlaufzeiten zwischen 10^{-7} und 10^{-4} sec liegen, bietet die Stoßwellentechnik ein geeignetes Mittel zur Verfolgung des Reaktionsablaufes. Zur Untersuchung von Reaktionen zwischen 10^{-4} sec bis zu etwa $1/10$ Sekunde ist die adiabatische Kompression besser geeignet.

In Fortführung der Arbeiten von JOST und Mitarbeitern¹ wurde die frühere Versuchsanordnung weiterentwickelt. Das in einem Rohr befindliche Gemisch wird durch einen mit Preßluft angetriebenen Kolben komprimiert. Bei Erreichung der Endkompression wird der Kolben auf einem Weg von ca. 0,2 mm durch Impulsaustausch abgebremst. Dabei treten erhebliche Kräfte auf. Die Kolbenendgeschwindigkeit kann bis auf 20 m/Sekunde eingestellt werden.

Der zur Verdichtung des Reaktionsgemisches verwandte Kolben besteht aus einem Aluminiumkern, auf dem breite Teflonringe so angebracht sind, daß man den Durchmesser des Kolbens auf weniger als $1/100$ mm genau einstellen kann. Der genaue Sitz des Kolbens, zusammen mit dem geringen Reibungskoeffizienten des Teflons auf Stahl gewähren eine beinahe vollständige Abdichtung des Kolbens unter völligem Verzicht auf jegliches Schmiermittel.

Das Reaktionsrohr selbst ruht auf einem besonderen, gegen die Umgebung getrennten Fundament, damit die beim Impulsaustausch

¹ Zum Beispiel: W. JOST und H. TEICHMANN, *Naturwissenschaften* **27** (1939) 318; W. JOST und H. ROEGENER, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **47** (1941) 307; W. JOST u. a., 3. Symposium on Combustion, Flames and Explosion Phenomena (1949) 424.

auf tretenden Erschütterungen die Messungen nicht stören. Die Kompression und der daran anschließende Reaktionsablauf werden durch Messung des Druckes mit einem kapazitiven Geber über einen Kathodenstrahloszillographen verfolgt. Die Eigenfrequenz der Druckmeßanordnung ist 100 KHz. Gleichzeitig damit wird die Helligkeit des Elektronenstrahles durch Kontakte moduliert, die jeweils an bestimmten Stellen des Kolbenweges betätigt werden. Dadurch läßt sich das p-V-Diagramm des zu untersuchenden Gases während der Kompression direkt messen und der zur Berechnung der Kompressionsendtemperatur notwendige effektive Adiabatenexponent bestimmen.

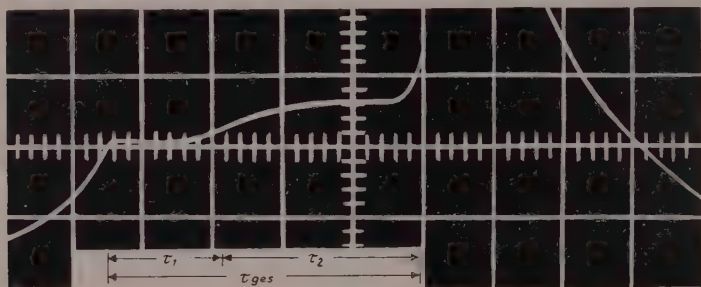


Abb. 1. Ein Oszillogramm einer Kompression von iso-Octan/Luft. Die Größen τ_1 und τ_2 werden als die Induktionszeiten der beiden Reaktionsstufen festgesetzt.

Weiter können während des Reaktionsablaufes Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV aufgenommen werden. Das durch die Reaktionskammer hindurchtretende Licht fällt auf den Spalt eines Spektrographen. An Stelle der Platte befindet sich als Filmträger eine rotierende Trommel. Der Lichtstrahl kann vor Eintritt in die Reaktionskammer durch einen Verschuß so moduliert werden, daß auf dem Film Emission und Absorption der reagierenden Gase getrennt werden können. Die „adiabatische Kompression“ hat anderen Methoden gegenüber Vorteile, da einmal die Gase ruhen und es zum anderen nicht notwendig ist „Verunreinigungen“ zuzusetzen.

Es ist bekannt, daß bei der Zündung vieler Kohlenwasserstoff-Luftgemische durch adiabatische Kompression die Reaktion über zwei aufeinanderfolgende Stufen verläuft (s. Abb. 1). Der Einfluß der Gemischzusammensetzung auf diese „Zwei-Stufen-Zündung“ soll hier als Beispiel angegeben werden. Abb. 2 gibt die Meßergebnisse unter gleichen Versuchsbedingungen für iso-Octan (ASTM) wieder. (Ausgangs-

temperatur: 80°C bei 1 atü) Die Gesamtinduktionszeit zeigt ein Minimum bei stöchiometrischem Gemisch. Erhöht man den Druck (die Endtemperatur), so verschiebt sich dieses Minimum zu kürzeren Zeiten. Die beiden Teilinduktionszeiten τ_1 und τ_2 der beiden Reaktionsstufen hängen, wie man aus der Abbildung sieht, sehr stark von der Gemischzusammensetzung ab. Die Induktionszeit der ersten Stufe

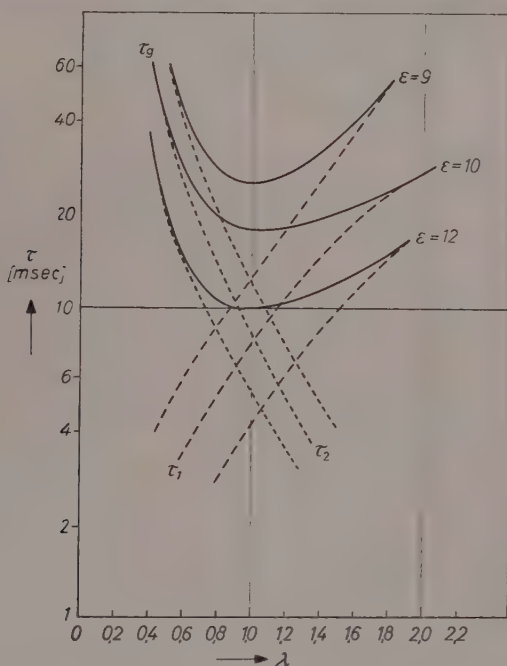


Abb. 2. Induktionszeiten τ_1 , τ_2 und τ_g für iso-Octan (ASTM) Luft-Gemische für verschiedene Kompressionsverhältnisse ϵ . Ausgangstemperatur 80°C.

$$\lambda = \left(\frac{n_{Br}}{n_{Luft}} \right) \cdot \left(\frac{n_{Luft}}{n_{Br}} \right)_{\text{stöchiom.}} \quad n_{Br} \text{ ist die Brennstoffkonzentration in Volumenprozent}$$

wird mit steigendem Brennstoffgehalt länger, während die der zweiten Stufe mit steigendem Brennstoffgehalt stark abnimmt. Ein ausführlicher Bericht folgt in Kürze.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

W. JOST, A. MARTINENGO, H. GG. WAGNER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Kurze Mitteilung

Ultrarotspektroskopische Untersuchungen in Aceton-Chloroform-Gemischen

(Eingegangen am 7. 2. 58)

Schmelzdiagramm¹ und andere thermodynamische Messungen² lassen vermuten, daß im Bereich von 50 Molprozent die Wechselwirkung zwischen Aceton- und Chloroform-Molekülen besonders ausgeprägt ist. Gleichzeitig sollte deren Einfluß mit sinkender Temperatur deutlicher werden. Deshalb wurden solche Mischungen sowohl rein als auch in Tetrachlorkohlenstoff gelöst zwischen $+ 30^{\circ}\text{C}$ und $- 50^{\circ}\text{C}$ spektroskopiert. Chloroform und Aceton waren auch einzeln als Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff zu untersuchen. In diesen Fällen ließ sich das Spektrum des Lösungsmittels durch Einbringen einer Küvette entsprechender Schichtdicke kompensieren.

Die Messungen wurden mit einem Leitz U. R.-Spektrographen mit *NaCl*-Prisma vorgenommen, einige davon mit einem *LiF*-Prisma wiederholt. Die zum Teil relativ breiten Banden ließen sich durch Eichmessungen mit gasförmigem Methanol, Kohlendioxyd und Polystyrolfolie auf $\pm 0,005 \mu$ genau festlegen.

Weil sich Banden der *C-H*-Schwingungen von Aceton und Chloroform teilweise überlagern, wurde die Absorption der *C-D*-Schwingungen von deuteriertem Chloroform, das durch Schütteln von Chloroform mit schwerem Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumhydroxyd gewonnen worden war, gemessen. Das Chloroform war zu 85% deuteriert.

Von GORDY³ an Aceton-Chloroform-Mischungen bereits 1938 angestellte Untersuchungen ergaben eine Verschiebung der *C-O*-Valenzschwingung bei 1717 cm^{-1} ($5,83 \mu$) um 11 cm^{-1} ($0,05 \mu$) zum Längeren und das Auftreten einer neuen Bande bei 2457 cm^{-1} ($4,07 \mu$).

¹ W. F. WYATT, Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 432.

² W. SCHRÖDER, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 41.

³ W. GORDY, J. chem. Physics **7** (1938) 163; J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 605.

BUSWELL, RODEBUSH und ROY⁴ fanden bei ähnlichen Experimenten gleichfalls diese neue Bande, jedoch keine Verschiebung der *C-O*-Valenzschwingung des Acetons.

Eigene Messungen zeigen folgende Bandenlagen der *C-O*-Schwingungen des Acetons:

Tabelle 1

Schwingung	Aceton		Mischung		1% Aceton in CCl_4		1% Mischung in CCl_4	
	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ
ν <i>C-O</i>	1715	5,83	1712	5,84	1721	5,81	1718	5,82
δ <i>C-O</i>	930	11,08	905	11,05	898	11,14	898	11,14

In Tab. 2 sind die Änderungen der Lage der Bandenmaxima beim Übergang zu den verschiedenen Lösungen aufgeführt.

Tabelle 2

Lösung	Δ (ν <i>C-O</i>)	Δ (δ <i>C-O</i>)
Aceton — 1% Aceton in CCl_4 :	6 cm^{-1} (— 0,02 μ)	— 5 cm^{-1} (0,06 μ)
Mischung — 1% Mischung in CCl_4 :	6 cm^{-1} (— 0,02 μ)	— 7 cm^{-1} (0,09 μ)
Aceton — Mischung:	— 3 cm^{-1} (0,01 μ)	2 cm^{-1} (— 0,01 μ)
1% Aceton in CCl_4 —		
1% Mischung in CCl_4 :	— 3 cm^{-1} (0,01 μ)	— —

Die erste Oberschwingung der *C-O*-Valenzschwingung zeigt keine Änderung der Bandenlage, jedoch eine recht erhebliche Intensitätszunahme beim Mischen des Acetons mit Chloroform. Die Bandenmaxima sämtlicher *C-H*-Schwingungen des Acetons sowie der *C-D*-Valenzschwingung des deuterierten Chloroforms bei 3030 cm^{-1} (3,30 μ) werden durch die Mischung und die Verdünnung nicht beeinflusst. Die Intensität der letzteren nimmt allerdings in der Mischung erheblich zu. Das Maximum der Absorption der *C-D*-Deformationsschwingung rückt beim Mischen mit Aceton von 909 cm^{-1} (11,00 μ) nach 916 cm^{-1} (10,92 μ). Wegen der Überdeckung durch Acetonbanden sind die Oberschwingungen sämtlicher *C-D*-Banden nicht zu beobachten. Gut zu untersuchen ist hingegen der erste Oberton der *C-H*-Deformationsschwingung bei 2410 cm^{-1} (4,15 μ). Beim Mischen mit

⁴ A. M. BUSWELL, W. H. RODEBUSH und M. F. ROY, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 2528.

Aceton findet man hier eine Bande, deren Maximum bei 2457 cm^{-1} ($4.07\text{ }\mu$) liegt. Beobachtet man eine 5prozentige Lösung der Aceton-Chloroform-Mischung in Tetrachlorkohlenstoff, so erhält man zwei sich teilweise überlappende Banden, deren kürzerwelliges Maximum bei 2440 cm^{-1} ($4.10\text{ }\mu$) liegt. (Durch die Überlappung der beiden Banden sind die Maxima aufeinander zu gewandert.) Diese Absorption bei 2457 cm^{-1} bzw. 2440 cm^{-1} ist identisch mit der von GORDY sowie BUSWELL, RODEBUSH und ROY gefundenen neuen Bande. Es muß sich hier um eine *C-H*-Schwingung des Chloroforms handeln, da sie bei Aufnahmen von Aceton-Deuterochloroform-Mischungen nicht vorhanden ist. Bei der Beobachtung mit sinkender Temperatur nimmt die Intensität der Bande bei 2440 cm^{-1} stetig zu, die der Bande bei 2410 cm^{-1} hingegen ab. Daraus hat man zu schließen, daß es sich um eine Verschiebung der ersten Oberschwingung der *C-H*-Deformationsschwingung bei 2410 cm^{-1} infolge der Mischung des Chloroforms mit Aceton handelt. Es ist dabei sehr merkwürdig, daß nur diese Bande, jedoch nicht die *C-H*- bzw. *C-D*-Valenzschwingung des Chloroforms beeinflußt wird.

Messungen bei Temperaturen bis -50°C brachten keine weiteren Verschiebungen von Bandenmaxima, jedoch weitere Intensitätszunahmen der $2\nu\text{ C-O}$ -Schwingung des Acetons, sowie der $\nu\text{ C-D}$ - und der verschobenen $2\delta\text{ C-H}$ -Bande des Chloroforms.

Herrn Prof. Dr. W. JOST gebührt mein Dank für die Förderung der Arbeit. Für Diskussionen möchte ich Herrn Dipl. Phys. H. RICHTERING danken. Die Versuche wurden durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

U. HELLWEG

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Kurze Mitteilung

Füllkörperkolonnen extremer Trennleistung

(Eingegangen am 20. 2. 58)

Mit 1 Abbildung im Text

Im Hinblick auf besondere Trennaufgaben und für eventuelle destillative Isotopentrennung wurden Füllkörperkolonnen für extreme Trennleistungen untersucht.

In einer adiabatischen Kolonne (Vakuummantel und unterteilte adiabatische Heizung) mit 24,5 mm Innendurchmesser und 35 cm Füllhöhe wurde bei totalem Rücklauf und Normaldruck mit 1. V 2 A Maschendrahtfüllkörpern 2 mm mit Steg, 3600 Maschen/cm²; 2. V 4 A Wendeln 2 mm, 6 bis 7 Windungen, Drahtstärke 0,2 mm, bei Durchsätzen zwischen 400 cm³/h und 1 cm³/h (bezogen auf das flüssige Gemisch bei Siedetemperatur) gearbeitet.

Als Testgemisch diente n-Heptan-Methylcyclohexan. Die Zahl der theoretischen Böden wurde in üblicher Weise mit einer relativen Flüchtigkeit $\alpha = 1,075$ berechnet. Die Konzentration des Gemisches in der Blase wurde aus der Konzentration des eingefüllten Gemisches unter Berücksichtigung des Betriebsinhaltes berechnet, der in Abhängigkeit vom Durchsatz gemessen war.

Die Kolonne wurde zunächst so oft geflutet, bis sich für den Anfangswert der Meßreihe die Zahl der theoretischen Böden nicht mehr erhöhte. Sie lief ununterbrochen für die Dauer einer Meßreihe (32 Tage). Bei den oberen Durchsätzen wurde begonnen, nach Erreichen des Gleichgewichtes eine Probe von 0,1 cm³ dem Kopf der laufenden Kolonne entnommen, und danach die Heizstromstärke um einen gewissen Betrag herabgesetzt. Die Zeiten, die für die Gleichgewichtseinstellung zwischen 2 aufeinanderfolgenden Durchsätzen nötig sind, wurden in Vorversuchen ermittelt.

Der in den Tabellen angegebene Durchsatz ist unter der Annahme 100%iger Wärmeisolation aus der elektrischen Heizleistung berechnet,

was durch Bestimmung der Kondensatmenge am Kühler kontrolliert wurde.

Die Ergebnisse sind in den beiden Tabellen zusammengestellt. Dabei bedeuten

D den Durchsatz in cm^3/h Flüssigkeit,

t die Zeit in h zwischen 2 aufeinanderfolgenden Probeentnahmen,

n die Zahl der theoretischen Böden,

n/l die Zahl der theoretischen Böden auf 1 cm der Füllkörperschicht ($l = 35 \text{ cm}$).

Tabelle 1. Maschendrahtfüllkörper

D	t	n	n/l
393	15	42,2	1,20
221	24	50,4	1,44
153	24	57,6	1,64
98,2	36	65,5	1,87
55,2	36	79,5	2,27
38,3	48	85,5	2,44
24,5	48	91,9	2,63
13,8	60	87,3	2,49
8,84	60	74,2	2,12
6,13	72	61,0	1,74
3,93	72	47,9	1,37
2,21	84	38,5	1,10
1,53	84	34,6	0,99
0,98	96	30,3	0,86

Tabelle 2. Metallwendeln

D	t	n	n/l
393	15	41,1	1,17
221	24	50,5	1,44
153	24	55,7	1,59
98,2	36	56,8	1,62
55,2	36	58,6	1,67
38,3	48	60,2	1,72
24,5	48	61,2	1,75
13,8	60	41,2	1,18
8,84	60	24,4	0,70
6,13	72	16,3	0,47
3,93	72	10,9	0,31
2,12	84	7,3	0,21
1,53	84	6,5	0,18
0,98	96	6,1	0,17

Das Maximum der Bodenzahl liegt bei einem Durchsatz von etwa $20 \text{ cm}^3/\text{h}$. Die Maschendrahtfüllkörper haben dort 2,63 Böden/cm, die Wendeln 1,75 Böden/cm. Bei den V 4 A Wendeln hat die Kurve einen deutlichen Knick bei einem Durchsatz von $153 \text{ cm}^3/\text{h}$. An dieser Stelle dürfte sich die Art der Dampfströmung in der Kolonne ändern, und es ist zu vermuten, daß unterhalb laminare Strömung herrscht.

Die Versuche zeigen, daß es bei optimalen Betriebsbedingungen durchaus möglich ist, in einem Laboratoriumsraum von 5 m Höhe eine Kolonne von mindestens 1000 theoretischen Böden, einschließlich Blase und Kühler, unterzubringen. Im obigen Beispiel würde damit aus einem Gemisch mit 50% an leichtersiedender Komponente bei totalem Rücklauf ein Produkt mit $(100 - 10^{-29})\%$ an leichtersiedender Komponente am Kopf erscheinen, bei einem Trennfaktor von 1,01 ein

Produkt mit 99,995% und bei einem Trennfaktor von 1,001 ein Produkt mit 73%.

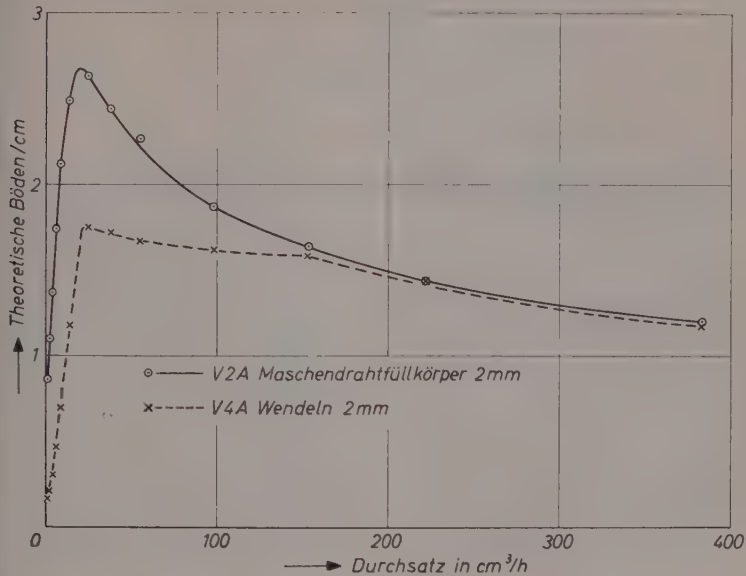


Abb. 1

Herrn Professor JOST danke ich für die Anregung und Förderung der Arbeit, den Herren F. LANGERS und U. ONKEN für manche Diskussionen. Die Versuche wurden durch Unterstützung der Research Corporation ermöglicht.

F. GREIN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Kurze Mitteilung

Untersuchungen an Staub/Luft-Flammen¹

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 2. 58)

Während die Brenneigenschaften homogener Gas/Luft-Gemische durch zahlreiche Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten sehr eingehend erforscht wurden, sind die von Staub/Luft-Gemischen, zum Teil wegen der schwierigen Handhabung, zum Teil wegen der uneinheitlichen Zusammensetzung der Stäube, weniger gut bekannt. In der vorliegenden Mitteilung soll kurz über einige Beobachtungen an Lykopodium/Luft-Flammen verschiedener Konzentration berichtet werden. Als Brennstoff-Staub wurde deshalb Lykopodium (Bärlapp-samen) gewählt, weil dieses Pulver nahezu ideale Eigenschaften in bezug auf eine einheitliche Korngröße und -form (Kugeln mit 30 bis 35 μ Durchmesser) und auf das Fließen des Staubes in der Förder-vorrichtung hat.

Die Flammen brannten auf einem 1 m langen Brennerrohr (Durchmesser ~ 2 cm), in dessen unterem Teil eine Förderschnecke den Staub in den Luftstrom brachte. Durch Verändern der Drehzahl der Schnecke und des Luftdurchsatzes im Rohr konnten die Staub/Luft-Konzentration und die Geschwindigkeit verändert werden. Die Flammengeschwindigkeiten wurden aus photographischen Aufnahmen der verschiedenen Flammen durch Ausmessen der Kegelhöhe (siehe z. B. Jost²) bestimmt. Die Berücksichtigung der Abweichung der Flammenfläche von der eines Kegels war wegen der geringen Meßgenauigkeit an den nie ganz ruhig brennenden Flammen nicht möglich. Die Flammen brannten in einem Spaltrohr, um Störungen durch Nachverbrennung an der Außenluft zu verhindern.

¹ Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch ERP-Mittel unterstützt.

² W. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Springer-Verlag 1939, S. 83.

Abb. 1 und 2 zeigen Aufnahmen von Lykopodium/Luft-Flammen bei zwei verschiedenen Konzentrationen. Das stöchiometrische Gemisch liegt nach der Elementaranalyse des Lykopodiums ($C = 65$; $H = 9$; $N = 1$; $O = 23$ Gew.-%) bei ca. 130 mg/l. Stöchiometrische Gemische konnten jedoch nicht mit stabiler Flamme verbrannt werden. Auch die Flammen von Gemischen, die magerer als 180 mg/l waren,



Abb. 1. Lykopodium-Luft-Flamme
($c = 310$ mg/l; mit starkem Blaufilter
aufgenommen)



Abb. 2. Lykopodium-Luft-Flamme
($c = 460$ mg/l)

brannten sehr unruhig und ließen keine zusammenhängende Flammenfront erkennen. Es wurden deshalb Flammen im Konzentrationsbereich zwischen 200 und 500 mg/l untersucht. Oberhalb 500 mg/l waren die Flammen in dieser Anordnung auch nicht mehr stabil.

Die stabilen Flammen sind denen fetter Kohlenwasserstoff/Luft-Gemische sehr ähnlich. Sie haben wie diese eine blaue Flammenfront und einen mehr oder weniger stark leuchtenden Rußsaum, der zum Teil den blauen Kegel stark überstrahlt. Die magersten hier untersuchten Flammen (180 mg Lyk/l Luft) hatten nach orientierenden Messungen mit einem Thermoelement eine Temperatur von etwa 1500°C, die fettesten (500 mg Lyk/l Luft) nur die sehr niedrige Temperatur von etwa 800°C. Während die Flammen von Gemischen mit 180 mg/l einen starken und sehr hellen Rußsaum ausbildeten, glühten bei den stark überfetteten Flammen (500 mg/l) hinter dem

blauen Kegel nur einzelne Rußpartikel schwach auf. Sie entwickelten im Spaltrohr dichte Nebel, die die Aufnahmen stark erschwerten.

Wie aus Abb. 3, in der die Verbrennungsgeschwindigkeit über der Konzentration aufgetragen ist, hervorgeht, hängt die Flammengeschwindigkeit der Lycopodium/Luft-Flammen im Bereich von 200 bis 400 mg/l praktisch nicht von der Konzentration ab und beträgt ca. 25 cm/sec. Sie entspricht der Geschwindigkeit langsamer Kohlenwasserstoff/Luft-

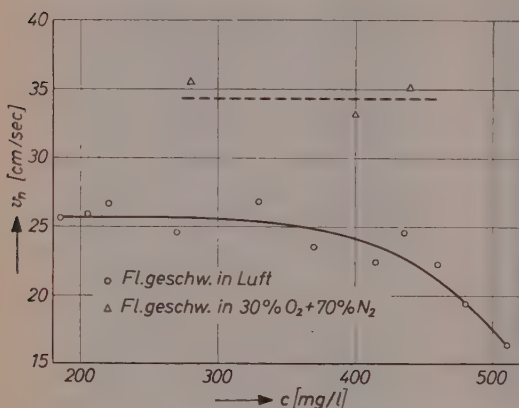


Abb. 3. Flammengeschwindigkeit v_n in Abhängigkeit von der Konzentration c

Flammen. Zwischen 400 und 500 mg/l fällt sie dann ab, um ca. 16 cm/sec an der Grenze des oberen Stabilitätsbereiches anzunehmen. Dabei sind die Fehlergrenzen der Meßwerte mit $\pm 8\%$ relativ groß. Die eingetragenen Punkte sind Mittelwerte aus durchschnittlich 7 Aufnahmen. Außerdem sind in Abb. 3 noch 3 Werte der Flammengeschwindigkeit eingetragen, die für Gemische mit Lycopodium

und einer „Atmosphäre“ von 30% O_2 und 70% N_2 erhalten wurden. (Die Konzentrationswerte wurden auf das Luftvolumen umgerechnet, das die gleiche Sauerstoffmenge enthält, d. h. der Konzentrationswert von 400 mg/l im Diagramm entspricht 570 mg/l bezogen auf die künstliche Atmosphäre.) Man erkennt, daß die Flammengeschwindigkeit mit der Sauerstoffanreicherung um 35% um 25 bis 30% zunimmt. Bei Kohlenwasserstoff-Flammen ist die entsprechende Zunahme nach Messungen von DUGGER und GRAAB³ höher und beträgt bei der gleichen Sauerstoffanreicherung etwa 100%.

Man kann die oben geschilderten Beobachtungen deuten, wenn man annimmt, daß der blaue Kegel der Flammen durch die Verbrennung von Schwelgasen, die aus den Lycopodiumkörnern in der Vorwärmzone der Flammenfront entstehen, zustande kommt, während die

³ G. L. DUGGER und D. GRAAB, 4th Symposium on Combustion, The Williams and Wilkins Comp. 1953, S. 302.

glühenden Kohlenstoffrückstände der Körner den Rußsaum bilden. Wenn nämlich im wesentlichen nur die Schwelgase verbrennen, so ist verständlich, daß nicht das stöchiometrische Gemisch, das ja auf das gesamte brennbare Material und nicht auf die Schwelgase bezogen ist, die stabilsten Flammen liefert, sondern ein fetteres Gemisch. Die Nebelbildung bei den stark überfetteten Flammen zeigt, daß in diesem Fall die Schwelgase wegen des geringen Sauerstoffgehaltes dieser Gemische nicht vollständig verbrennen können. Deswegen ist die Temperatur dieser Flammen relativ niedrig, so daß die Rußteilchen nur noch schwach glühen. Mit der Annahme der Entstehung von Schwelgasen in der Vorwärmzone der Flamme wird die Verbrennung des ursprünglich heterogenen Staub Luft-Gemisches sehr ähnlich der Verbrennung von homogenen Gas Luft-Gemischen. Jedoch wird durch den Wärmeverbrauch bei der pyrolytischen Zersetzung des Staubes und durch die Erwärmung des nicht verbrennenden Rußes die Flammentemperatur und damit die Brenngeschwindigkeit gegenüber einer reinen Gas/Luft-Flamme erniedrigt. Der hier vorgeschlagene Mechanismus einer „Schwelgasflamme“ kann als Grenzfall der Verbrennungskinetik von Stäuben aufgefaßt werden. Ein ähnlicher Mechanismus wäre zu erwarten, wenn der Staub zwar nicht verschwelt, aber in der Flamme einen hohen Dampfdruck hat. Für nicht schwelende und nicht wesentlich verdampfende Stäube (z. B. gewisse Kohlenstäube) muß natürlich ein grundsätzlich anderer Mechanismus angenommen werden. Hier wird der Verbrennungsvorgang heterogener Natur sein und an der Oberfläche der Körner ablaufen. Wie aus den Arbeiten von GHOSH, BASU und ROY⁴ sowie CASSEL, LIEBMAN und MOCK⁵ bekannt ist, spielt bei solchen Systemen der Strahlungsaustausch zwischen den einzelnen Körnern bei der Wärmeübertragung eine entscheidende Rolle. Zwischen diesen beiden Grenzfällen sind natürlich Überlagerungen dieser Mechanismen möglich.

Die Untersuchungen werden auf andere Staub/Luft-Systeme ausgedehnt und weitergeführt.

B. KAESCHE-KRISCHER und J. ZEHR

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

⁴ B. GHOSH, D. BASU, N. K. ROY, 6th Symposium on Combustion, Reinhold Publ. Comp. 1956, S. 595.

⁵ H. M. CASSEL, I. LIEBMAN, W. K. MOCK *ibid.* S. 602.

Buchbesprechungen

Oxydation von Metallen und Metallegierungen. Von K. HAUFFE. In der Reihe: Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Band 15. Herausgegeben von W. Köster. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. 389 Seiten, 212 Abbildungen. Preis 48,— DM.

Bereits ein Jahr nach Erscheinen des sehr umfassenden Werkes über „Reaktionen in und an festen Stoffen“ des gleichen Autors erschien in der Reihe: „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen“ das oben genannte Buch. Da das Thema einen großen Ausschnitt des früher erschienenen Titels umschließt, deckt sich auch der Inhalt dieses neuen Buches weitgehend mit den entsprechenden Abschnitten des vorausgegangenen.

Während jenes Buch jedoch einen beinahe handbuchähnlichen Charakter und Umfang hatte, ist dem Autor hier die Straffung des Stoffes und das Herausarbeiten der wesentlichsten theoretischen Gesichtspunkte und experimentellen Erfahrungen in hervorragendem Maße gelungen. Zugleich sind überall die neuesten Forschungsergebnisse eingearbeitet worden. Das Buch wird dadurch zu einer ausgezeichneten Einführung in den heutigen Stand der physikalisch-chemischen Grundvorstellungen, die zum Verständnis der technisch in so unerwünschter Weise wichtigen Oxydationsprozesse an Metalloberflächen notwendig sind.

Die didaktisch sehr geglückte Anordnung der behandelten Themen sei im folgenden kurz skizziert. Auf eine knappe Einführung in die Fehlorderungserscheinungen in Kristallen folgt ein Überblick über die Diffusion in Metallen und Ionenkristallen, dessen Hauptteil eine umfangreiche tabellarische Sammlung von Diffusions-Daten bildet (da solche Tabellen in ihrer Auswahl notwendigerweise einen gewissen Zufalls-Charakter besitzen, ist ihr Wert in einem Buche mit solcher Zielsetzung allerdings fragwürdig).

Die theoretische Behandlung der Oxydationsreaktionen wird anschließend auf etwa 50 Seiten dargestellt. Darauf folgt als Kernstück des Buches eine ausführliche Darlegung (185 Seiten umfassend) unserer Kenntnisse und Erfahrungen über das Oxydationsverhalten der wichtigsten Metalle unter Einfluß von Legierungen. Zwei gesonderte Kapitel behandeln die Oxydation der Metalle durch Schwefel und die Oxydschichtbildung in wäßrigen Elektrolyten, insbesondere die Passivitätserscheinungen bei Metallen. — Als einzige Kritik sei bemerkt, daß die Behandlung der Passivitätserscheinungen etwas kursorisch ausgefallen ist; insbesondere verläßt der Autor hier im Gegensatz zur sonstigen Darstellung, allzusehnell den Bereich der gesicherten Erfahrungen und wendet sich der Diskussion von zum Teil noch recht ungesicherten Theorien zu.

Im ganzen gesehen wird die Darstellung des Stoffes der Zielsetzung dieses Buches in ausgezeichnete Weise gerecht. Die zahlreichen Abbildungen vermitteln eine Fülle von einprägsamem Anschauungsmaterial über die experimentellen Befunde und theoretischen Modellvorstellungen. Die Ausstattung des Buches läßt nichts zu wünschen übrig. Es wird sicher einen dankbaren Leserkreis finden.

Heinz Gerischer, Stuttgart

Peaceful Uses of Atomic Energy, Proceedings of the International Conference in Geneva, August 1955, 16 Bände, United Nations, Genf, New York 1956. Bandpreis durchschnittlich 40,— DM.

Die Genfer Atomkonferenz brachte eine große Fülle von Forschungsergebnissen, die bisher geheim gehalten wurden, an die Öffentlichkeit. Sowohl die Atomenergiekommission (AEC) der Vereinigten Staaten, wie die entsprechenden Organisationen in England und der Sowjetunion haben aus Anlaß der Konferenz eine große Zahl von Arbeiten freigegeben. Für Länder wie Deutschland, die durch äußere Verhältnisse an der Entwicklung der Kernenergie nicht haben teilnehmen können, sind diese Freigaben der Boden, auf dem eine eigene kerntechnische Forschung aufgebaut werden kann. Die hier vorliegenden Bände umfassen zusammen mit den 6 Bänden „Selected Reference Material on Atomic Energy“, das die AEC zur Genfer Konferenz herausgab, den heute allgemein zugängigen Wissensstoff dieses Gebiets. Sie bilden die Grundlage für weitere Arbeit. Es ist natürlich in mancher Hinsicht erschwerend, daß der Stoff nicht in Form eines Lehr- oder Handbuches vorliegt. Jedoch ist diese Schwierigkeit von den Organisatoren so gut wie möglich beseitigt worden, indem sie die verschiedenen Vorträge sehr geschickt zu sachlich einheitlichen Gruppen zusammengefaßt haben. Von Bedeutung sind auch gelegentlich die Diskussionsbemerkungen, die nach den Vorträgen entstanden und die vollständig abgedruckt wurden. Derjenige, der über die Grundlagen einigermaßen orientiert ist, kann die auf seinem Fachgebiet liegenden Bücher mit großem Gewinn lesen. Die Verarbeitung dieses Stoffes zu Lehrbüchern wird immerhin noch einige Zeit dauern.

Übersicht über das Gesamtwerk. (Jeder Band ist einzeln käuflich.)

Band 1 Energiebedarf der Welt, die Bedeutung der Kernenergie

„ 2 Physik, Forschungsreaktoren

„ 3 Leistungsreaktoren

„ 4 Wirkungsquerschnitte

„ 5 Reaktorphysik

„ 6 Geologie von Uran und Thorium

„ 7 Kernchemie und Bestrahlungseffekte

„ 8 Technologie der Herstellung von Reaktormaterialien

„ 9 Technologie des Reaktors, chemische Verfahren

„ 10 Radioaktive Isotope und Kernstrahlung in der Medizin

„ 11 Biologische Wirkung der Strahlung

„ 12 Radioaktive Isotope und ionisierende Strahlung im Ackerbau, in Physiologie und Biochemie

- Band 13 Rechts-, Verwaltungs- und Sicherheitsfragen bei Verwendung der Atomenergie in großem Umfang
 „ 14 Verwendung radioaktiver Isotope, Allgemeines und Dosimetrie
 „ 15 Verwendung radioaktiver Isotope und Spaltprodukte in Forschung und Industrie
 „ 16 Ziel und Zweck der Konferenz.

Es mag interessant sein, den Inhalt eines dem Leserkreis vielleicht naheliegenden Bandes zu umreißen. Als Beispiel diene Band 7. Der Stoff umfaßt Beiträge über den Spaltprozeß, die Handhabung hoch radioaktiver Stoffe, die Chemie der Spaltprodukte, Transurane und schweren Elemente; Trennverfahren für schwere Elemente, Wirkung der Strahlung auf Reaktorbaustoffe und auf sonstige feste und flüssige Substanzen. *K. H. Höcker, Stuttgart*

Solid State Physics. Herausgegeben von F. SEITZ und D. TURNBULL. Bd. 3. Academic Press Inc., New York 1956. XIV + 588 Seiten, 65 Abbildungen. Preis geb. DM 50,40.

Der neue Band der Serie enthält folgende Beiträge: H. WELKER und H. WEISS berichten über die halbleitenden III-V-Verbindungen. I. D. ESHELBY bespricht die ersten Ansätze einer Kontinuumstheorie der Gitterbaufehler. L. GUTTMANN bespricht als Ergänzung zu einem Artikel im 1. Band der Serie die Ordnungs-Unordnungsübergänge in Metallen (der Referent möchte dazu bemerken, daß auch in diesem Artikel die älteren deutschen Experimente über die Kinetik der Vorgänge nicht beachtet sind, die das ganze Bild anders erscheinen ließen). D. TURNBULL berichtet über theoretische, vor allem thermodynamische Ansätze über Phasenänderungen. F. A. KRÖGER und H. J. VINK geben eine neue, meist graphische Behandlung der atomistischen und elektronischen Gitterfehler in bezug auf ihre Konzentrationsabhängigkeit und Wechselwirkung, die konsequent das Massenwirkungsgesetz benutzt. Schließlich bringen C. KITTEL und I. K. GALT eine ausgezeichnete kritische Theorie der Weisschen Bezirke in ferromagnetischen Stoffen. — Wie man sieht, sind alle Artikel aktuellen Problemen gewidmet. Alle sind mit ausführlichen Literaturangaben versehen, die allerdings in bezug auf die neueste Entwicklung oft nicht ganz vollständig sind. Es liegt dann die Gefahr nahe, daß die Artikel allzu autoritär betrachtet und zitiert werden und dabei die Fragwürdigkeit mancher vielzitiertter theoretischer Ansätze übersehen wird.

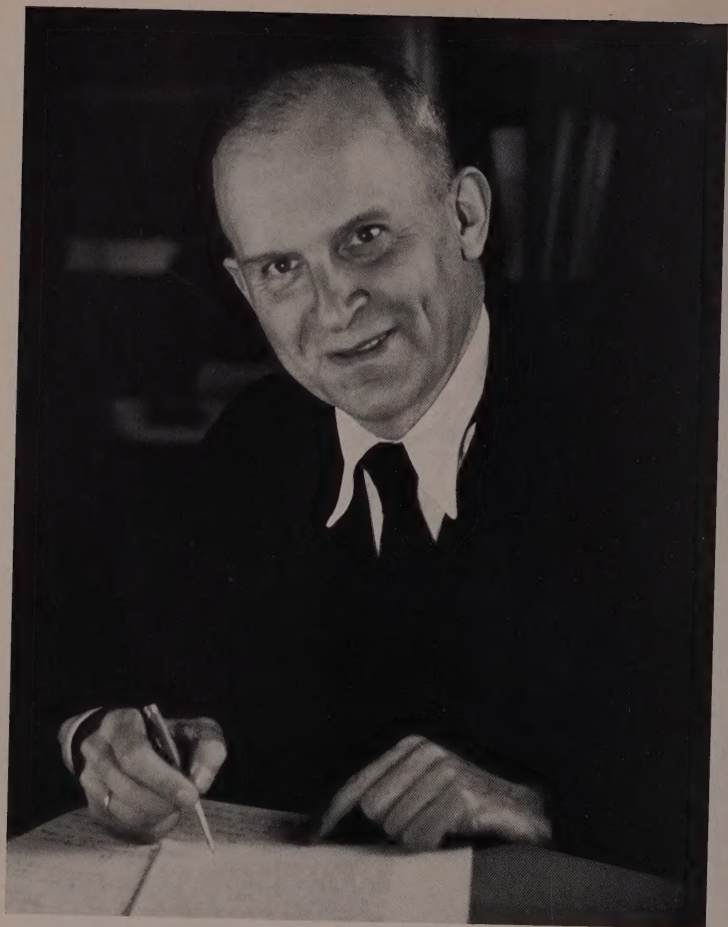
U. Dehlinger, Stuttgart

Autorenregister von Band 14

- BAUMANN, G., Die innere Zustandssumme zweiatomiger Moleküle bei hohen Temperaturen 113.
- , Zustandssumme und freie Enthalpie von OH 173.
- BAXENDALE, J. H., und HUGHES, G., The X-Irradiation of Aqueous Methanol Solutions. Part I, Reactions in H_2O 306.
- , The X-Irradiation of Aqueous Methanol Solutions. Part II. Reactions in D_2O 323.
- BERNSTORFF, K., s. WOLFF, H.
- BRAUER, E., und JAHNKE, H., Die Photoleitfähigkeit des Thalliumbromids. (Kurze Mitteilung.) 130.
- COLOCCIA, E., s. FIGINI, R. V., und SCHUMACHER, H. J.
- ELAMAYEM, M. S. A., HALIM, F. M. A., und SADEK, H., The Effect of Mannitol or Urea on Dilute Aqueous HCl Solutions 156.
- ENGAN, S., The stability of some metal chelates of 7-iodo-8-quinolinol-5-sulphonic acid. I. The Mg chelate. (Kurze Mitteilung.) 135.
- FIGINI, R. V., COLOCCIA, E., und SCHUMACHER, H. J., Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorhoptoxyd 32.
- GERISCHER, H., und KRAUSE, M., Die Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen des flüssigen und festen Quecksilbers 184.
- GOUBEAU, J., und METSCELEN, H., Das Schwingungsspektrum von $BF_3 \cdot NH_3$ 61.
- , und SCHULZ, P., Das RAMAN-Spektrum der Dichlorphosphorsäure und ihres Phenylesters 49.
- , s. ULMSCHEIDER, D.
- GREIN, F., Füllkörperkolonnen extremer Trennleistung. (Kurze Mitteilung.) 381.
- GROVER, K. C., und MEHROTRA, R. C., Mechanism of Oxidation Reactions of Bromine. I. A Kinetic study of the Reaction between Glucose and Alkaline Bromine 345.
- , Mechanism of Oxidation Reactions of Bromine. II. Kinetics of the Reaction between Bromine and Ammonia 357.
- HAASE, R., Untersuchungen an Thermoketten III. Ergänzende Betrachtungen 292.
- HALIM, F. M. A., s. ELAMAYEM, M. S. A., und SADEK, H.
- HELLWEG, U., Ultrarotspektroskopische Untersuchungen in Aceton-Chloroform-Gemischen. (Kurze Mitteilung.) 378.
- HUGHES, G., s. BAXENDALE, J. H.
- JAHNKE, H., s. BRAUER, E.
- JOST, W., MARTINENGO, A., und WAGNER, H. G., Untersuchung der Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen. (Kurze Mitteilung.) 375.
- KAESCHKE-KRISCHER, B., und ZEHR, J., Untersuchungen an Staub/Luft-Flammen. (Kurze Mitteilung.) 384.
- KARGER, W., Über ein Meßverfahren zur kontinuierlichen Beobachtung von Diffusionsvorgängen in festen Körpern 88.
- KODAMA, M., s. TANAKA, N., und TAMAMUSHI, R.
- KRAUSE, M., s. GERISCHER, H.
- LINGELBACH, R., Magnetische Untersuchungen an Chrom und Chrom-Mischkristallen 1.

- MARTINENGO, A., s. JOST, W., und WAGNER, H. Gg.
 MATEJEC, R., s. SUHRMANN, R.
 MEHROTRA, R. C., s. GROVER, K. C.
 MITSCHELEN, H., s. GOUBEAU, J.
 MORAW, R., s. WITT, H. T., und MÜLLER, A.
 MÜLLER, A., s. WITT, H. T., und MORAW, R.
 MÜNSTER, A., und SAGEL, K., Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Gold-Nickel 296.
 MURAYAMA, T., s. TANAKA, N.
 RALL, W., s. SCHÄFER, KL., und WIRTH-LINDEMANN, F. C.
 RIEHL, N., Verteilung kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung 361.
 RÜETSCHI, P., The Relation between Frequency Factor and Activation Energy (Compensation Law) 277.
 SADEK, H., s. ELAMAYEN, M. S. A., und HALIM, F. M. A.
 SAGEL, K., s. MÜNSTER, A.
 SAKAGUCHI, M., s. TAKEUCHI, T., und SHIBATA, F.
 SCHÄFER, KL., RALL, W., und WIRTH-LINDEMANN, F. C., Thermodynamische Untersuchungen an dem System Aceton-*n*-Heptan und Aceton-*n*-Nonan 197.
 SCHULZ, P., s. GOUBEAU, J.
 SCHUMACHER, H. J., s. FIGINI, R. V., und COLOCCIA, E.
 SCHWAB, G.-M., und SKULIKIDIS, TH., Mikroskopische Beobachtung von Anlauf- oder Umfällungsreaktionen 76.
 —, TSIPURIS, J., und TSIPURIS, M., Messungen zur elektronischen Theorie der mechanischen Festigkeit 65.
 SHIBATA, F., s. TAKEUCHI, T., und SAKAGUCHI, M.
 SKULIKIDIS, TH., s. SCHWAB, G.-M.
 SUHRMANN, R., und MATEJEC, R., Über das photochemische Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkaliorganischen Additionsverbindungen. I. Absorptionsspektren 246.
 —, —, Über das photochemische Verhalten von in organischen Flüssigkeiten gelösten alkaliorganischen Additionsverbindungen. II. Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei Belichtung 263.
 TAKAISHI, T., The Nature of the Chemisorption Bond of Hydrogen on Metals 164.
 TAKEUCHI, T., SHIBATA, F., und SAKAGUCHI, M., The Nature of a *Cu-Ni* Catalyst from its Reaction with Hydrogen Chloride 339.
 TAMAMUSHI, R., s. TANAKA, N., und KODAMA, M.
 TANAKA, N., und MURAYAMA, T., Anodic Chronopotentiometry of the Cyanide 370.
 —, TAMAMUSHI, R., und KODAMA, M., Polarographic Study on the Rate of the Dissociation Reaction of Cadmium-Ethylenediamine Tetraacetate Complex 141.
 TSIPURIS, J., s. SCHWAB, G.-M., und TSIPURIS, M.
 TSIPURIS, M., s. SCHWAB, G.-M., und TSIPURIS, J.
 ULMSCHEIDER, D., und GOUBEAU, J., Das Infrarot-Spektrum der Dimethylborsäure 56.
 WAGENKNECHT, F., Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd, ein Stickstoff-Sauerstoff-Radikal mit *Σ-II*-Übergang 106.
 WAGNER, H. Gg., s. JOST, W., und MARTINENGO, A.
 WIRTH-LINDEMANN, F. C., s. SCHÄFER, KL., und RALL, W.
 WITT, H. T., MORAW, R., und MÜLLER, A., Neue Absorptionsänderungen beim Primärprozeß der Photosynthese 127.
 WOLFF, H., und BERNSTORFF, K., Die Mischungslücke im System Aceton-*n*-Heptan und ihre Berechnung aus Aktivitätskoeffizienten 208.
 ZEHR, J., s. KAESCHE-KRISCHER, B.
 ZEIL, W., Die Schwingungsspektren der chlorierten Acetonitrile 230

a
y
e
7.
f.
er
on
n-
en
n-
64.
N
ida
the
las
ryl-
off-
heim
n-6



K. F. Bonhoffer

13. 1. 1899 — 15. 5. 1957

ZUM ANDENKEN AN
KARL FRIEDRICH BONHOEFFER
DEN LANGJÄHRIGEN
HERAUSGEBER UND WIEDERBEGRÜNDER
DIESER ZEITSCHRIFT
AUS ANLASS DER ERSTEN WIEDERKEHR
SEINES TODESTAGES
GEWIDMET VON
SEINEN SCHÜLERN UND FREUNDEN

